

UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO

CAMPUS GUANAJUATO

DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



Estudio de la interacción de híbridos Silano-Quitosaño con materiales pétreos

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO
MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTA

PAOLA DENISSE FALCÓN TORRES

DIRECTOR: **DR. JOSÉ ANTONIO GUERRA CONTRERAS**
CO-DIRECTOR: **DR. JORGE ARMANDO CERVANTES JÁUREGUI**

CERTIFICADO

Este trabajo es auténtico y se realizó por la **Q. Paola Denisse Falcón Torres** como estudiante regular de la maestría en Ciencias Químicas, con **NUA 760403**, en el Laboratorio de Química y Tecnología del Silicio de la División de Ciencias Naturales y Exactas, de la Universidad de Guanajuato - Campus Guanajuato, México, bajo la dirección y supervisión del Dr. en C. José Antonio Guerra Contreras y la codirección del Dr. en C. Jorge Armando Cervantes Jáuregui. Se supervisó el curso, desarrollo y conclusión de esta tesis titulada: ***ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN DE HÍBRIDOS SILANO-QUITOSANO CON MATERIALES PÉTREOS***; dicha tesis cumple con los requerimientos de calidad y se encuentra terminada y lista para ser presentada por la estudiante, para la obtención del grado de Maestra en Ciencias Químicas bajo las reglas del Departamento de Posgrado en Química de la Universidad de Guanajuato.



Dr. José Antonio Guerra Contreras

Director de Tesis
Profesor del Departamento de Química
DCNE-UG
ja.guerra@ugto.mx

CAMPUS GUANAJUATO

DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

Col. Noria Alta S/N. Guanajuato, Gto., México, C.P. 36050



MIEMBROS DEL JURADO ASIGANDOS PARA EXAMEN RECEPCIONAL PARA OBTENER EL
TITULO DE MAESTRA EN CIENCIAS QUÍMICAS QUE PRESENTA:

FALCÓN TORRES PAOLA DENISSE

PRESIDENTE: _____

Dr. Ramón Antonio Zárraga Núñez

SECRETARIO: _____

Dra. Esmeralda Martínez Piñero

VOCAL: _____

Dra. Carmen Salazar Hernández

SINODAL SUPLENTE: _____

Dr. J. Merced Martínez Rosales



AGRADECIMIENTOS

Dentro de los laboratorios que prestaron su ayuda están los siguientes:

El Laboratorio Nacional de Caracterización de Propiedades Fisicoquímicas y Estructura Molecular (LACAPFEM UG-UAA-CONACYT) de la DCNE, UG.

El Laboratorio de análisis instrumental, Q. Fernando de Jesús Amézquita López del Departamento de Química de la DCNE, UG.

Se agradece el apoyo económico recibido a través de una beca CONACYT con número (CVU) #1002656 para la realización del posgrado.

Trabajo realizado dentro del proyecto CONACYT de ciencia básica CB-2016-284510, titulado: "Consolidantes híbridos (polisacáridos-alcoxisilanos) para la conservación de materiales constructivos silíceos y calcáreos de bienes patrimoniales"

RESUMEN

Estudio de la interacción de híbridos silano-quitosano con materiales pétreos

En México existe un gran número de bienes arqueológicos los cuales se han visto degradados debido a la acción de diversos agentes físicos, químicos y biológicos, así como factores antropogénicos a los que se ven sometidos durante largos periodos de tiempo, afectando sus propiedades mecánicas. Con el fin de preservar este tipo de materiales, es posible utilizar técnicas de consolidación, que consisten en impregnar los materiales pétreos degradados con una sustancia química (consolidante y/o hidrofugante), buscando revertir los daños presentes sin alterar la apariencia física de dicha muestra.

En nuestro grupo de investigación se han estudiado diversos consolidantes basados en alcoxisilanos tradicionales como tetraetoxisilano (TEOS), tetrametoxisilano (TMOS) y metiltrietoxisilano (MTEOS), los cuales han mostrado excelentes resultados en materiales pétreos de naturaleza silíceo. Sin embargo, existen algunos factores que limitan el uso de estas moléculas como consolidantes para el tratamiento de piedras que presentan carbonatos, debido a que éstos tienden a disminuir la velocidad de polimerización de los geles. En este sentido, en nuestro grupo de investigación existe un estudio reciente sobre la síntesis, caracterización, y evaluación de formulaciones consolidantes e hidrofugantes basadas en híbridos silano-quitosano (tetrakis-(2-hidroxietoxi)silano (THEOS)-Qui y tris(2-hidroxietoxi)metilsilano (MeTHEOS)-Qui), como una propuesta novedosa para ser empleados en la conservación de materiales constructivos silíceos y calcáreos. En el estudio se corroboró el enlace entre los silanos THEOS y MeTHEOS y el quitosano, usando diversas técnicas de caracterización. Los sistemas híbridos resultaron tener la ventaja de ser solubles en agua y permiten la formación de película debido a la presencia del quitosano. Sin embargo, quedan preguntas por responder como qué tan compatibles resultan los tratamientos con los materiales pétreos, sobre todo con los de naturaleza calcárea, para los cuales se necesita estudiar más a fondo el tipo de interacción que tienen con los híbridos. En cuanto a eficacia de los tratamientos, esta depende de una gran variedad de factores, tales como el método de aplicación de dichos tratamientos y por supuesto, la naturaleza de los materiales a tratar. Por lo tanto, el presente trabajo de investigación propone principalmente el siguiente objetivo: el estudio del grado de consolidación e hidrofugación entre las formulaciones híbridas y los materiales pétreos de los bienes arqueológicos, a través del análisis comparativo de dos diferentes métodos de aplicación antes y después de aplicados los tratamientos consolidante e hidrofugante, con ayuda de diversas técnicas de caracterización tales como microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido, colorimetría, radiación ultravioleta, análisis de



dureza superficial, ensayos de resistencia a la tracción, ángulo de contacto estático, entre otras.

TABLA DE ABREVIATURAS

s	Segundo
h	Hora
mm	Milímetro
cm	Centímetro
g	Gramo
mg	Miligramo
mL	Mililitro
ppm	Partes por millón
V	Volumen
TEOS	Tetraetoxisilano
TMOS	Tetrametoxisilano
MeTEOS	Metiltrietoxisilano
MeTMOS	Metilmetoxisilano
PDMS	Polidimetilsiloxano
THEOS	Tetrakis-(2-hidroxi)etoxi)silano
MeTHEOS	Tris(2-hidroxi)etoxi)metilsilano
TD	Transesterificación Directa
EtOH	Etanol
EG	Etilenglicol
DMSO- d_6	Dimetilsulfóxido deuterado
ClCl ₃	Cloroformo deuterado
δ	Desplazamiento químico
Qui	Quitosano
THEOS-Qui	Híbrido de Tetrakis-(2-hidroxi)etoxi)silano con quitosano
MeTHEOS-Qui	Híbrido de Tris(2-hidroxi)etoxi)metilsilano con quitosano
CaCO ₃	Carbonato de calcio
Ca	Caliche

C	Compañía
S	Sóstenes
B	Brocha
A	Aspersión (aerógrafo)
MO	Microscopía óptica
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
ΔE	Cambio de color
UV	Ultravioleta
FTIR	Espectroscopia Infrarrojo con Transformada de Fourier
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
θ	Ángulo de Contacto
ISRM	Sociedad Internacional Mecánica de Rocas

ÍNDICE

1. Antecedentes

1.1. Conservación arquitectónica de bienes arquitectónicos y arqueológicos

1.1.1. Deterioro que sufren los materiales pétreos

1.1.2. Consolidación e Hidrofugación

1.1.3. Alcoxilanos en la conservación arquitectónica y arqueológica de materiales pétreos (silíceos y calcáreos)

1.1.3.4. THEOS y MeTHEOS

1.1.3.4.1. El novedoso sistema silano-quitosano y su propuesta como consolidante/hidrofugante en materiales de origen silíceo y origen calcáreo

1.1.4. Factores que intervienen en la eficiencia de un consolidante/hidrofugante en materiales pétreos: métodos de aplicación

2. Justificación, hipótesis y objetivos

3. Metodologías

3.1. Síntesis y caracterización de los silanos tetrakis(2-hidroxietoxi)silano (THEOS) y tris(2-hidroxietoxi)metilsilano (MeTHEOS)

3.2. Preparación y caracterización de formulaciones consolidante (THEOS-Qui) e hidrofugante (MeTHEOS-Qui)

3.3. Naturaleza de los materiales a tratar

3.4. Técnicas de aplicación: brocha y aspersion

3.5. Caracterización de las muestras antes y después del tratamiento consolidante/hidrofugante

3.5.1. Aspecto

3.5.1.1. Fotografías

3.5.1.2. Microscopía óptica

3.5.1.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

3.5.1.4. Colorimetría

3.5.2. Distribución y adherencia

3.5.2.1. Fotografías UV (muestras irradiadas con luz ultravioleta)

3.5.2.1. Prueba de la cinta

3.5.3. Cohesión

3.5.3.1. Dureza superficial (dureza tipo Shore)

3.5.3.2. Ensayo mecánico de compresión

3.5.4. Grado de hidrofobicidad

3.5.4.1. Absorción de agua (Tubo de Karsten)

3.5.4.2. Ángulo de contacto estático

4. Resultados y discusión

4.1. Síntesis y caracterización de los silanos tetrakis(2-hidroxietoxi)silano (THEOS) y tris(2-hidroxietoxi)metilsilano (MeTHEOS)

4.1.1. Síntesis del silano tetrakis(2-hidroxietoxi)silano (THEOS)

4.1.2. Síntesis del silano tris(2-hidroxietoxi)metilsilano (MeTHEOS)

4.2. Preparación y caracterización de las formulaciones híbridas consolidante (THEOS-Qui) e hidrofugante (MeTHEOS-Qui)

4.3. Evaluación de los materiales antes y después del tratamiento, de acuerdo al método de aplicación: comparación entre brocha y aspersion

4.3.1. Materiales silíceos: cantera rosa y cantera gris

4.3.1.1. Aspecto

4.3.1.1.1. Fotografías

4.3.1.1.2. Microscopía óptica

4.3.1.1.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

4.3.1.1.4. Colorimetría

4.3.1.1.5. Conclusión

4.3.1.2. Distribución y adherencia

4.3.1.2.1. Fotografías UV (muestras irradiadas con luz ultravioleta)



- 4.3.1.2.2. Prueba de la cinta
- 4.3.1.2.3. Conclusión
- 4.3.1.3. Cohesión
 - 4.3.1.3.1. Dureza superficial (dureza tipo Shore)
 - 4.3.1.3.2. Ensayo mecánico de compresión
 - 4.3.1.3.3. Conclusión
- 4.3.1.4. Grado de hidrofobicidad
 - 4.3.1.4.1. Absorción de agua (Tubo de Karsten)
 - 4.3.1.4.2. Ángulo de contacto estático
 - 4.3.1.4.3. Conclusión
- 4.3.2. Materiales calcáreos: caliche
 - 4.3.2.1. Aspecto
 - 4.3.2.1.1. Fotografías
 - 4.3.2.1.2. Microscopía óptica
 - 4.3.2.1.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)
 - 4.3.2.1.4. Colorimetría
 - 4.3.2.1.5. Conclusión
 - 4.3.2.2. Distribución y adherencia
 - 4.3.2.2.1. Fotografías UV (muestras irradiadas con luz ultravioleta)
 - 4.3.2.2.2. Prueba de la cinta
 - 4.3.2.2.3. Conclusión
 - 4.3.2.3. Cohesión
 - 4.3.2.3.1. Dureza superficial (dureza tipo Shore)
 - 4.3.2.3.2. Ensayo mecánico de compresión
 - 4.3.2.3.3. Conclusión
 - 4.3.2.4. Grado de hidrofobicidad
 - 4.3.2.4.1. Absorción de agua (Tubo de Karsten)



4.3.2.4.2. Ángulo de contacto estático

4.3.2.4.3. Conclusión

5. Conclusiones y Perspectivas

6. Referencias bibliográficas

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Tipos de meteorización en materiales pétreos.....	24
Figura 2. Procesos de conservación: a) consolidación, b) hidrofugación.....	26
Figura 3. Clasificación de consolidantes para materiales pétreos.....	27
Figura 4. Representación esquemática de la formación de los hidrogeles híbridos CMCD-sílice.....	31
Figura 5. Ruta de síntesis esquemática para preparar los materiales híbridos	32
Figura 6. Propuesta mecánica para la síntesis del híbrido THEOS-quitosano en medio ácido.	37
Figura 7. Saturación de piedra por consolidante utilizando el método de bolsillo (Domasowski 1969)	42
Figura 8. Pequeña área de contacto con impregnación de botella	43
Figura 9. Reacción general para la síntesis de THEOS por TD.....	51
Figura 10. Reacción general para la síntesis de MeTHEOS por TD.	52
Figura 11. Esquema del proceso de síntesis para THEOS por TD	53
Figura 12. Esquema del proceso de síntesis para MeTHEOS por TD.....	54
Figura 13. Esquema para la preparación de formulaciones THEOS-Qui y MeTHEOS-Qui.	56
Figura 14. Reacción general para la preparación de los híbridos THEOS-Qui y MeTHEOS-Qui.	56
Figura 15. a) Sitio Arqueológico “Cerro de los Remedios” en Comonfort, Guanajuato; b) Templo de la Compañía de Jesús; c) Monumento al General Sóstenes Rocha.	58
Figura 16. Aplicación de las formulaciones THEOS-Qui y MeTHEOS-Qui sobre las probetas de los materiales pétreos. a) Aplicación con brocha; b) Aerógrafo Kkmoon T100K-1; c) Aplicación con aerógrafo.	60
Figura 17. Serie de muestras de cantera gris, rosa y caliche envueltas en bolsas negras después de aplicarles el híbrido hidrofugante MeTHEOS-Qui.....	61
Figura 18. Microscopio digital portátil HEEDU 1600X empleado para la MO.....	65
Figura 19. Esquemización de un microscopio electrónico de barrido	67
Figura 20. a) Microscopio electrónico de barrido EVO15-HD ZEISS empleado para el análisis SEM; b) Muestras cortadas antes de montar en soportes; c) Muestras montadas sobre los soportes.	68
Figura 21. Esquema de colores del espacio CIELAB, que muestra el significado de los valores en los parámetros de color L, b y a obtenidos con el colorímetro.....	70
Figura 22. a) Colorímetro digital BELEY WR10QC; b) Plantillas de acetato utilizadas para las mediciones de colorimetría en las probetas.	71
Figura 23. Sistema para la medición de emisión de fluorescencia.	73
Figura 24. Cortador y cinta 3M empleados en la prueba de adherencia.....	75
Figura 25. Concepto de dureza.	77
Figura 26. Durómetro Rex 2000 D.	79
Figura 27. Ensayos de Fuerza normal. a) Máquina Universal; b) Polaridad de Fuerza	81
Figura 28. a) Equipo utilizado para las pruebas mecánicas de los materiales pétreos; b) Especificaciones.	82

Figura 29. Tubo de Karsten de 4 mL usado para las pruebas de absorción de agua.	85
Figura 30. a) Ejemplo de la toma de fotografías; b) Sistema para la medición del ángulo de contacto estático; c) Ejemplos de fotografía usada para el análisis en Image j.	86
Figura 31. Reacción general para la síntesis de THEOS por TD.	88
Figura 32. Sistema de reacción para reacción de transesterificación.	89
Figura 33. a) Apariencia de THEOS recién sintetizado; b) Apariencia de THEOS después de unos días.	90
Figura 34. Espectro de ^1H RMN (500 MHz) en DMSO- d_6 a temperatura ambiente para THEOS obtenido mediante transesterificación directa (TD). En amarillo se muestra el espectro correspondiente al TEOS para contraste.	91
Figura 35. Espectro de ^1H RMN (500 MHz) en DMSO- d_6 a temperatura ambiente para EtOH, obtenido por destilación durante la síntesis del THEOS.	92
Figura 36. Espectro de ^{29}Si RMN en DMSO- d_6 a temperatura ambiente para THEOS obtenido mediante transesterificación directa (TD). En amarillo se muestra el espectro correspondiente al TEOS para contraste.	93
Figura 37. Posibles productos obtenidos de la reacción de TEOS a THEOS por TD.	94
Figura 38. Espectro FTIR en ATR de diamante para THEOS.	95
Figura 39. Reacción general para la síntesis de MeTHEOS por TD.	96
Figura 40. Apariencia de MeTHEOS recién sintetizado.	97
Figura 41. Espectro ^1H RMN (500 MHz) en DMSO- d_6 a temperatura ambiente para MeTHEOS obtenido mediante transesterificación directa (TD). En amarillo se muestra el espectro correspondiente al MeTEOS para contraste.	98
Figura 42. Espectro ^1H RMN (500 MHz) en DMSO- d_6 a temperatura ambiente para EtOH obtenido por destilación durante la síntesis del MeTHEOS.	99
Figura 43. Espectro ^{29}Si RMN en DMSO- d_6 a temperatura ambiente para MeTHEOS obtenido mediante transesterificación directa (TD). En amarillo se muestra el espectro correspondiente al MeTEOS para contraste.	100
Figura 44. Espectro FTIR en ATR de diamante para MeTHEOS	101
Figura 45. Aspecto de formulaciones THEOS-Qui.	102
Figura 46. Espectro FTIR en ATR de diamante para THEOS-Qui.	103
Figura 47. Aspecto de formulaciones MeTHEOS-Qui.	104
Figura 48. Espectro FTIR en ATR de diamante para MeTHEOS-Qui.	105
Figura 49. Fotografías e imágenes MO pertenecientes a muestras de cantera rosa (Sóstenes) tratadas con consolidante THEOS-Qui. a1) Fotografías antes de aplicar tratamiento con brocha; a2) Imágenes MO antes de aplicar tratamiento con brocha; b1) Fotografías después de aplicar tratamiento con brocha; b2) Imágenes MO después de aplicar tratamiento con brocha; c1) Fotografías antes de aplicar tratamiento con aerógrafo; c2) Imágenes MO antes de aplicar tratamiento con aerógrafo; d1) Fotografías después de aplicar tratamiento con aerógrafo; d2) Imágenes MO después de aplicar tratamiento con aerógrafo. .	111
Figura 50. Fotografías e imágenes MO pertenecientes a muestras de cantera gris (Compañía) tratadas con consolidante THEOS-Qui. a1) Fotografías antes de aplicar tratamiento con brocha; a2) Imágenes	

MO antes de aplicar tratamiento con brocha; b1) Fotografías después de aplicar tratamiento con brocha; b2) Imágenes MO después de aplicar tratamiento con brocha; c1) Fotografías antes de aplicar tratamiento con aerógrafo; c2) Imágenes MO antes de aplicar tratamiento con aerógrafo; d1) Fotografías después de aplicar tratamiento con aerógrafo; d2) Imágenes MO después de aplicar tratamiento con aerógrafo. . 113

Figura 51. Fotografías e imágenes MO pertenecientes a muestras de cantera rosa (Sóstenes) tratadas con hidrofugante MeTHEOS-Qui. a1) Fotografías antes de aplicar tratamiento con brocha; a2) Imágenes MO antes de aplicar tratamiento con brocha; b1) Fotografías después de aplicar tratamiento con brocha; b2) Imágenes MO después de aplicar tratamiento con brocha; c1) Fotografías antes de aplicar tratamiento con aerógrafo; c2) Imágenes MO antes de aplicar tratamiento con aerógrafo; d1) Fotografías después de aplicar tratamiento con aerógrafo; d2) Imágenes MO después de aplicar tratamiento con aerógrafo. . 114

Figura 52. Fotografías e imágenes MO pertenecientes a muestras de cantera gris (Compañía) tratadas con hidrofugante MeTHEOS-Qui. a1) Fotografías antes de aplicar tratamiento con brocha; a2) Imágenes MO antes de aplicar tratamiento con brocha; b1) Fotografías después de aplicar tratamiento con brocha; b2) Imágenes MO después de aplicar tratamiento con brocha; c1) Fotografías antes de aplicar tratamiento con aerógrafo; c2) Imágenes MO antes de aplicar tratamiento con aerógrafo; d1) Fotografías después de aplicar tratamiento con aerógrafo; d2) Imágenes MO después de aplicar tratamiento con aerógrafo. . 115

Figura 53. Imágenes SEM para muestras de cantera rosa (Sóstenes) después (1 mes) de aplicar tratamiento consolidante THEOS-Qui. a) 100 X, tratamiento aplicado con brocha; b) 400 X, tratamiento aplicado con brocha; c) 10 000 X, tratamiento aplicado con brocha; d) 100 X, tratamiento aplicado con aerógrafo; e) 400 X, tratamiento aplicado con aerógrafo; f) 10 000 X, tratamiento aplicado con aerógrafo. . 117

Figura 54. Imágenes SEM para muestras de cantera gris (Compañía) después (1 mes) de aplicar tratamiento consolidante THEOS-Qui. a) 100 X, tratamiento aplicado con brocha; b) 400 X, tratamiento aplicado con brocha; c) 10 000 X, tratamiento aplicado con brocha; d) 100 X, tratamiento aplicado con aerógrafo; e) 400 X, tratamiento aplicado con aerógrafo; f) 10 000 X, tratamiento aplicado con aerógrafo. . 119

Figura 55. Imágenes SEM para a muestras de cantera rosa (Sóstenes) después (1 mes) de aplicar tratamiento hidrofugante MeTHEOS-Qui. a) 100 X, tratamiento aplicado con brocha; b) 400 X, tratamiento aplicado con brocha; c) 10 000 X, tratamiento aplicado con brocha; d) 100 X, tratamiento aplicado con aerógrafo; e) 400 X, tratamiento aplicado con aerógrafo; f) 10 000 X, tratamiento aplicado con aerógrafo. . 121

Figura 56. Imágenes SEM para muestras de cantera gris (Compañía) después (1 mes) de aplicar tratamiento hidrofugante MeTHEOS-Qui. a) 100 X, tratamiento aplicado con brocha; b) 400 X, tratamiento aplicado con brocha; c) 10 000 X, tratamiento aplicado con brocha; d) 100 X, tratamiento aplicado con aerógrafo; e) 400 X, tratamiento aplicado con aerógrafo; f) 10 000 X, tratamiento aplicado con aerógrafo. . 123

Figura 57. Graficos del cambio de color ΔE y su incertidumbre para las muestras de cantera rosa (Sóstenes). A la izquierda, 24 h después del tratamiento consolidante THEOS-Qui por ambos métodos: brocha y aspersión; a la derecha, 1 mes después del tratamiento consolidante THEOS-Qui por ambos métodos: brocha y aspersión. La línea roja indica el límite aceptable de 5 unidades para ΔE . . 127



Figura 58. Graficos del cambio de color ΔE y su incertidumbre, para las muestras de cantera gris (Compañía). A la izquierda, 24 h después del tratamiento consolidante THEOS-Qui por ambos métodos: brocha y aspersión; a la derecha, 1 mes después del tratamiento consolidante THEOS-Qui por ambos métodos: brocha y aspersión. La línea roja indica el límite aceptable de 5 unidades para ΔE 128

Figura 59. Graficos del cambio de color ΔE y su incertidumbre, para las muestras de cantera rosa (Sóstenes). A la izquierda, 24 h después del tratamiento hidrofugante MeTHEOS-Qui por ambos métodos: brocha y aspersión; a la derecha, 1 mes después del tratamiento hidrofugante MeTHEOS-Qui por ambos métodos: brocha y aspersión. La línea roja indica el límite aceptable de 5 unidades para ΔE 131

Figura 60. Graficos del cambio de color ΔE y su incertidumbre, para las muestras de cantera gris (Compañía). A la izquierda, 24 h después del tratamiento hidrofugante MeTHEOS-Qui por ambos métodos: brocha y aspersión; a la derecha, 1 mes después del tratamiento hidrofugante MeTHEOS-Qui por ambos métodos: brocha y aspersión. La línea roja indica el límite aceptable de 5 unidades para ΔE 133

Figura 61. Muestras de cantera rosa (Sóstenes) bajo luz UV. a) Sin tratamiento; b) 1 mes después de aplicado el tratamiento consolidante THEOS-Qui con brocha; c) 1 mes después de aplicado el tratamiento consolidante THEOS-Qui por aspersión. 136

Figura 62. Muestras de cantera gris (Compañía) bajo luz UV. a) Sin tratamiento; b) 1 mes después de aplicado el tratamiento consolidante THEOS-Qui con brocha; c) 1 mes después de aplicado el tratamiento consolidante THEOS-Qui por aspersión. 137

Figura 63. Cintas desprendidas de los ensayos de adherencia con granos y polvo de muestras de cantera rosa (Sóstenes) consolidadas con brocha (arriba) y por aspersión (abajo). 140

Figura 64. Cintas desprendidas de los ensayos de adherencia con granos y polvo de muestras de cantera gris (Compañía) consolidadas con brocha (arriba) y por aspersión (abajo). 143

Figura 65. Cintas desprendidas de los ensayos de adherencia con granos y polvo de muestras de cantera rosa (Sóstenes) consolidadas con brocha (arriba) y por aspersión (abajo). 145

Figura 66. Cintas desprendidas de los ensayos de adherencia con granos y polvo de muestras de cantera gris (Compañía) consolidadas con brocha (arriba) y por aspersión (abajo). 147

Figura 67. Valores de dureza superficial para las muestras de cantera rosa (Sóstenes), antes y 1 mes después del tratamiento consolidante con brocha (derecha) y por aspersión (izquierda). 150

Figura 68. Valores de dureza superficial para las muestras de cantera gris (Compañía), antes y 1 mes después del tratamiento consolidante con brocha (derecha) y por aspersión (izquierda). 151

Figura 69. Valores de dureza superficial para las muestras de cantera rosa (Sóstenes), antes y 1 mes después del tratamiento hidrofugante con brocha (derecha) y por aspersión (izquierda). 153

Figura 70. Valores de dureza superficial para las muestras de cantera gris (Compañía), antes y 1 mes después del tratamiento hidrofugante con brocha (derecha) y por aspersión (izquierda). 154

Figura 71. Carga máxima soportada por las muestras de cantera rosa (Sóstenes), sin tratamiento y 1 mes después de aplicarle consolidante THEOS-Qui por el método de brocha. En la parte superior se muestran fotografías del aspecto de las muestras al terminar los ensayos de compresión uniaxial. 157



Figura 72. Curvas de esfuerzo-deformación para las muestras de cantera rosa (Sóstenes), sin tratamiento y 1 mes después de aplicarle consolidante THEOS-Qui por el método de brocha..... 158

Figura 73. Carga máxima soportada por las muestras de cantera gris (Compañía), sin tratamiento y 1 mes después de aplicarle consolidante THEOS-Qui por ambos métodos: brocha y aspersion. En la parte superior se muestran fotografías del aspecto de las muestras al terminar los ensayos de compresión uniaxial..... 160

Figura 74. Curvas de esfuerzo-deformación para las muestras de cantera gris (Compañía), sin tratamiento y 1 mes después de aplicarle consolidante THEOS-Qui por los método de brocha y aspersion. 161

Figura 75. Carga máxima soportada por las muestras de cantera rosa (Sóstenes), sin tratamiento y 1 mes después de aplicarle hidrofugante MeTHEOS-Qui por ambos métodos: brocha y aspersion. En la parte superior se muestran fotografías del aspecto de las muestras al terminar los ensayos de compresión uniaxial..... 163

Figura 76. Curvas de esfuerzo-deformación para las muestras de cantera rosa (Sóstenes), sin tratamiento y 1 mes después de aplicarle hidrofugante MeTHEOS-Qui por los método de brocha y aspersion. ... 164

Figura 77. Carga máxima soportada por las muestras de cantera gris (Compañía), sin tratamiento y 1 mes después de aplicarle hidrofugante MeTHEOS-Qui por ambos métodos: brocha y aspersion. En la parte superior se muestran fotografías del aspecto de las muestras al terminar los ensayos de compresión uniaxial..... 166

Figura 78. Curvas de esfuerzo-deformación para las muestras de cantera gris (Compañía), sin tratamiento y 1 mes después de aplicarle hidrofugante MeTHEOS-Qui por los método de brocha y aspersion..... 167

Figura 79. Curvas correspondientes a la tasa de absorción de agua para las muestras de cantera rosa (Sóstenes) sin tratamiento y con formulación MeTHEOS-Qui aplicada mediante brocha y por aspersion. 171

Figura 80. Curvas correspondientes a la tasa de absorción de agua para las muestras de cantera gris (Compañía) sin tratamiento y con formulación MeTHEOS-Qui aplicada mediante brocha y por aspersion. 172

Figura 81. Ensayos para la determinación del ángulo de contacto, θ , entre la gota de agua depositada y la superficie de muestras de cantera rosa (Sóstenes) tratadas con la formulación hidrofugante MeTHEOS-Qui a) con brocha; b) por aspersion. 174

Figura 82. Ensayos para la determinación del ángulo de contacto, θ , entre la gota de agua depositada y la superficie de muestras de cantera gris (Compañía) tratadas con la formulación hidrofugante MeTHEOS-Qui a) con brocha; b) por aspersion. 176

Figura 83. Fotografías e imágenes MO pertenecientes a muestras de caliche tratadas con consolidante THEOS-Qui. a1) Fotografías antes de aplicar tratamiento con brocha; a2) Imágenes MO antes de aplicar tratamiento con brocha; b1) Fotografías después de aplicar tratamiento con brocha; b2) Imágenes MO después de aplicar tratamiento con brocha; c1) Fotografías antes de aplicar tratamiento con aerógrafo; c2) Imágenes MO antes de aplicar tratamiento con aerógrafo; d1) Fotografías después de aplicar tratamiento con aerógrafo; d2) Imágenes MO después de aplicar tratamiento con aerógrafo. 182



Figura 84. Fotografías e imágenes MO pertenecientes a muestras de caliche tratadas con hidrofugante MeTHEOS-Qui. a1) Fotografías antes de aplicar tratamiento con brocha; a2) Imágenes MO antes de aplicar tratamiento con brocha; b1) Fotografías después de aplicar tratamiento con brocha; b2) Imágenes MO después de aplicar tratamiento con brocha; c1) Fotografías antes de aplicar tratamiento con aerógrafo; c2) Imágenes MO antes de aplicar tratamiento con aerógrafo; d1) Fotografías después de aplicar tratamiento con aerógrafo; d2) Imágenes MO después de aplicar tratamiento con aerógrafo.. 183

Figura 85. Imágenes SEM para muestras de caliche después (1 mes) de aplicar tratamiento consolidante THEOS-Qui. a) 100 X, tratamiento aplicado con brocha; b) 5000 X, tratamiento aplicado con brocha; c) 10000 X, tratamiento aplicado con brocha; d) 100 X, tratamiento aplicado con aerógrafo; e) 5000 X, tratamiento aplicado con aerógrafo; f) 10000 X, tratamiento aplicado con aerógrafo. 185

Figura 86. Imágenes SEM para a muestras de caliche después (1 mes) de aplicar tratamiento hidrofugante MeTHEOS-Qui. a) 100 X, tratamiento aplicado con brocha; b) 5000 X, tratamiento aplicado con brocha; c) 10 000 X, tratamiento aplicado con brocha; d) 100 X, tratamiento aplicado con aerógrafo; e) 5000 X, tratamiento aplicado con aerógrafo; f) 10 000 X, tratamiento aplicado con aerógrafo. 187

Figura 87. Graficos del cambio de color ΔE y su incertidumbre para las muestras de Caliche. A la izquierda, 24 h después del tratamiento consolidante THEOS-Qui por ambos métodos: brocha y aspersión; a la derecha, 1 mes después del tratamiento consolidante THEOS-Qui por ambos métodos: brocha y aspersión. La línea roja indica el límite aceptable de 5 unidades para ΔE 191

Figura 88. Graficos del cambio de color ΔE y su incertidumbre, para las muestras de Caliche. A la izquierda, 24 h después del tratamiento hidrofugante MeTHEOS-Qui por ambos métodos: brocha y aspersión; a la derecha, 1 mes después del tratamiento hidrofugante MeTHEOS-Qui por ambos métodos: brocha y aspersión. La línea roja indica el límite aceptable de 5 unidades para ΔE 192

Figura 89. Muestras de Caliche bajo luz UV. a) Sin tratamiento; b) 1 mes después de aplicado el tratamiento consolidante THEOS-Qui con brocha; c) 1 mes después de aplicado el tratamiento consolidante THEOS-Qui por aspersión..... 195

Figura 90. Cintas desprendidas de los ensayos de adherencia con granos y polvo de muestras de Caliche consolidadas con brocha (arriba) y por aspersión (abajo)..... 198

Figura 91. Cintas desprendidas de los ensayos de adherencia con granos y polvo de muestras de Caliche hidrofugadas con brocha (arriba) y por aspersión (abajo). 201

Figura 92. Valores de dureza superficial para las muestras de Caliche antes y 1 mes después del tratamiento consolidante con brocha (derecha) y por aspersión (izquierda). 204

Figura 93. Valores de dureza superficial para las muestras de Cantera antes y 1 mes después del tratamiento hidrofugante con brocha (derecha) y por aspersión (izquierda). 205

Figura 94. Carga máxima soportada por las muestras de Caliche sin tratamiento y 1 mes después de aplicarle consolidante THEOS-Qui por ambos métodos: brocha y aspersión. 207

Figura 95. Curvas de esfuerzo-deformación para las muestras de Caliche sin tratamiento y 1 mes después de aplicarle consolidante THEOS-Qui por los método de brocha y aspersión. 208

Figura 96. Carga máxima soportada por las muestras de Caliche sin tratamiento y 1 mes después de aplicarle hidrofugante MeTHEOS-Qui por ambos métodos: brocha y aspersión..... 209



Figura 97. Curvas de esfuerzo-deformación para las muestras de cantera rosa (Sóstenes), sin tratamiento y 1 mes después de aplicarle hidrofugante MeTHEOS-Qui por los método de brocha y aspersion. ... 210

Figura 98. Curvas correspondientes a la tasa de absorción de agua para las muestras de Caliche sin tratamiento y con formulación MeTHEOS-Qui aplicada mediante brocha y por aspersion. 213

Figura 99. Ensayos para la determinación del ángulo de contacto, θ , entre la gota de agua depositada y la superficie de muestras de Caliche tratadas con la formulación hidrofugante MeTHEOS-Qui a) con brocha; b) por aspersion. 215



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación basada en el estándar ISO 2409 para prueba de adherencia.	76
Tabla 2. THEOS sintetizados y rendimiento de cada uno.	90
Tabla 3. MeTHEOS sintetizados y rendimiento de cada uno.	97
Tabla 4. Principales bandas de vibración para THEOS-Qui.	104
Tabla 5. Principales bandas de vibración para MeTHEOS-Qui.	106
Tabla 6. Cantidad de formulación THEOS-Qui utilizada con las técnicas de brocha y aspersión, para el tratamiento consolidante de las canteras.	108
Tabla 7. Cantidad de formulación THEOS-Qui absorbida con las técnicas de brocha y aspersión, para el tratamiento consolidante de las canteras.	108
Tabla 8. Cantidad de formulación MeTHEOS-Qui utilizada con las técnicas de brocha y aspersión, para el tratamiento hidrofugante de las canteras.	109
Tabla 9. Cantidad de formulación THEOS-Qui absorbida con las técnicas de brocha y aspersión, para el tratamiento consolidante de las canteras.	109
Tabla 10. Cambios de color ΔE para las muestras de cantera rosa (Sóstenes), 24 h después y 1 mes después de aplicada la formulación consolidante THEOS-Qui por los métodos de brocha y aspersión.	126
Tabla 11. Cambios de color ΔE para las muestras de cantera gris (Compañía), 24 h después y 1 mes después de aplicada la formulación consolidante THEOS-Qui por los métodos de brocha y aspersión.	128
Tabla 12. Cambios de color ΔE para las muestras de cantera rosa (Sóstenes), 24 h después y 1 mes después de aplicada la formulación hidrofugante MeTHEOS-Qui por los métodos de brocha y aspersión.	129
Tabla 13. Cambios de color ΔE para las muestras de cantera gris (Compañía), 24 h después y 1 mes después de aplicada la formulación hidrofugante MeTHEOS-Qui por los métodos de brocha y aspersión.	131
Tabla 14. Clasificación basada en el estándar ISO 2409 para prueba de adherencia.	140
Tabla 15. Promedio ISO para cada muestra de cantera rosa (Sóstenes). Sin tratamiento, y con tratamiento consolidante aplicados con brocha y por aspersión.	141
Tabla 16. Promedio ISO para cada muestra de cantera gris (Compañía). Sin tratamiento, y con tratamiento consolidante aplicados con brocha y por aspersión.	143
Tabla 17. Promedio ISO para cada muestra de cantera rosa (Sóstenes). Sin tratamiento, y con tratamiento hidrofugante aplicados con brocha y por aspersión.	145
Tabla 18. Promedio ISO para cada muestra de cantera gris (Compañía). Sin tratamiento, y con tratamiento hidrofugante aplicados con brocha y por aspersión.	147

Tabla 19. Tasa de absorción de agua para las muestras de cantera rosa (Sóstenes) sin tratamiento y con formulación MeTHEOS-Qui aplicada mediante brocha y por aspersión.	171
Tabla 20. Tasa de absorción de agua para las muestras de cantera gris (Compañía) sin tratamiento y con formulación MeTHEOS-Qui aplicada mediante brocha y por aspersión.	173
Tabla 21. Valores obtenidos para el ángulo de contacto, θ , en muestras de cantera rosa (Sóstenes) tratadas con el hidrofugante MeTHEOS-Qui con brocha y por aspersión.	175
Tabla 22. Valores obtenidos para el ángulo de contacto, θ , en muestras de cantera gris (CCompañía) tratadas con el hidrofugante MeTHEOS-Qui con brocha y por aspersión.	177
Tabla 23. Cantidad de formulación THEOS-Qui utilizada con las técnicas de brocha y aspersión, para el tratamiento consolidante del caliche.	179
Tabla 24. Cantidad de formulación THEOS-Qui absorbida con las técnicas de brocha y aspersión, para el tratamiento consolidante del caliche.	179
Tabla 25. Cantidad de formulación MeTHEOS-Qui utilizada con las técnicas de brocha y aspersión, para el tratamiento hidrofugante del caliche.	180
Tabla 26. Cantidad de formulación MeTHEOS-Qui absorbida con las técnicas de brocha y aspersión, para el tratamiento consolidante del caliche.	180
Tabla 27. Cambios de color ΔE para las muestras de Caliche, 24 h después y 1 mes después de aplicada la formulación consolidante THEOS-Qui por los métodos de brocha y aspersión.	190
Tabla 28. Cambios de color ΔE para las muestras de Caliche, 24 h después y 1 mes después de aplicada la formulación hidrofugante MeTHEOS-Qui por los métodos de brocha y aspersión.	192
Tabla 29. Clasificación basada en el estándar ISO 2409 para prueba de adherencia.	198
Tabla 30. Promedio ISO para cada muestra de caliche. Sin tratamiento, y con tratamiento consolidante aplicados con brocha y por aspersión.	199
Tabla 31. Promedio ISO para cada muestra de cantera rosa (Sóstenes). Sin tratamiento, y con tratamiento hidrofugante aplicados con brocha y por aspersión.	201
Tabla 32. Tasa de absorción de agua para las muestras de Caliche sin tratamiento y con formulación MeTHEOS-Qui aplicada mediante brocha y por aspersión.	214
Tabla 33. Valores obtenidos para el ángulo de contacto, θ , en muestras de Caliche tratadas con el hidrofugante MeTHEOS-Qui con brocha y por aspersión.	216



1. ANTECEDENTES

1.1. *Conservación arquitectónica de bienes arquitectónicos y arqueológicos*

1.1.1. *Deterioro que sufren los materiales pétreos*

La piedra es un material tradicionalmente utilizado en construcción por sus propiedades: dureza, resistencia y durabilidad, a las que hay que sumar el valor estético. También se emplean otros materiales pétreos artificiales más o menos similares, como el ladrillo y el hormigón; no obstante, la piedra natural sigue siendo utilizada y apreciada como signo de calidad, especialmente en edificaciones notables, concebidas para perdurar durante generaciones [1].

En México existe un gran número de bienes arquitectónicos y arqueológicos construidos con materiales pétreos, los cuales han sufrido deterioro provocado por diversos factores tales como el paso del tiempo, accidentes, condiciones climáticas, microorganismos, uso cotidiano, mantenimiento que se haya prestado, entre otros.

En términos más generales, el proceso de deterioro de cualquier material pétreo depende de sus características intrínsecas como lo son su composición, textura y estructura. La composición o naturaleza de la roca determina en gran medida su comportamiento frente a las agresiones del tipo físico o químico. La textura y estructura están dadas por la porosidad, el tamaño de grano, el grado de cementación, entre otros factores, y de todos ellos depende la resistencia de la roca a agresiones como las heladas (gelificación) y cristalización de sales (haloclastía) [2]. Además de los factores intrínsecos mencionados anteriormente, las edificaciones de interés histórico-artístico también sufren deterioro por factores externos que actúan todos al mismo tiempo con mayor o menor intensidad. Los principales factores externos son: el viento, cuyas partículas actúan como material abrasivo; los cambios térmicos (termoclastía), generan un gradiente térmico que provoca dilataciones localizadas dando lugar a microfisuras; el agua, que actúa por sí misma como transporte de contaminantes; agentes biológicos, plantas y microorganismos alteran y degradan la roca por acción directa de sus raíces o por segregación de sustancias agresivas; y por último la contaminación ambiental, como consecuencia de las combustiones donde aparecen los gases SO_2 y CO_2 generando la conocida “lluvia ácida” [3] [4]. En la Figura 1 se ilustran algunos de los tipos de meteorización que sufren los materiales pétreos.

Meteorización

Desintegración de rocas

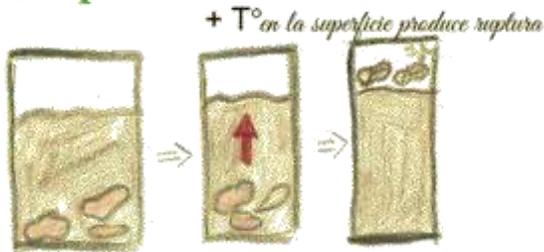
Tipos de meteorización

Física:

se desintegran las rocas sin que se produzca la alteración de la composición química

Se divide en

Descompresión



Termoclastia



Gelifracción



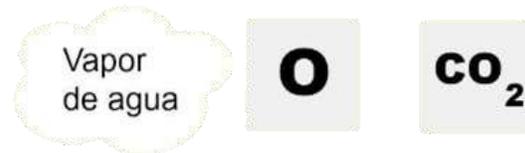
Haloclastia



La sal marina se acumula y hace presión en las paredes de las rocas provocando ruptura

Química:

Transformación química de las rocas, con pérdida de cohesión y alteración de las mismas



Biológica:

Los organismos en descomposición liberan ácidos, amoníacos y dióxido de carbono que potencian la acción erosiva del agua.



Figura 1. Tipos de meteorización en materiales pétreos.

Todas estas alteraciones, ya sean naturales o artificiales, provocan un daño irreversible en las edificaciones, y aquellas con valor histórico y de gran simbolismo para la memoria de los pueblos no son la excepción. No obstante, procesos de conservación dinámicos como lo son la consolidación o la hidrofugación, han permitido preservar un sinnúmero de bienes patrimoniales, a partir del conocimiento de la naturaleza del material a tratar.

1.1.2. Consolidación e Hidrofugación

De acuerdo con el Instituto Getty para la Conservación del Patrimonio, la consolidación es un tratamiento dinámico de conservación que tiene como fin la preservación de los materiales pétreos. Este tratamiento consiste básicamente en aplicar un fluido de baja viscosidad que debe de penetrar a la parte deteriorada de la roca para restablecer las propiedades físicas y mecánicas que con el tiempo y los factores ambientales se han ido perdiendo, sin alterar la apariencia física de dicha muestra [5]. Lo anterior se logra al formarse dentro del material pétreo una nueva matriz de cementante, como se ejemplifica en la Figura 2a. Para estos tratamientos se debe de tener en cuenta evitar poner en riesgo las características y propiedades naturales de los materiales a tratar, por lo que el tratamiento protector ideal debe ser duradero, transparente, fácil de usar, no tóxico, removible, compatible, y que no cause nuevos problemas sobre las piedras; también debe ser eficiente y estable [6] [7].

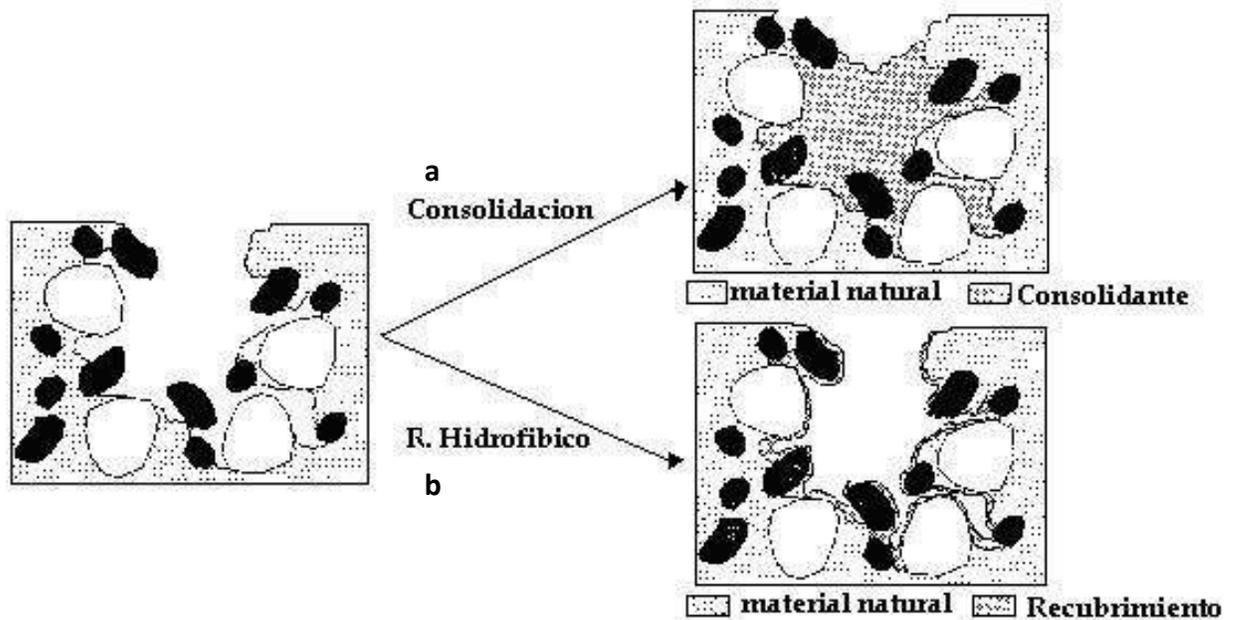


Figura 2. Procesos de conservación: a) consolidación, b) hidrofugación. Tomada de [8].

Por otro lado, como se mencionó anteriormente, el agua es uno de los factores externos que genera gran deterioro de diversas estructuras pétreas de los monumentos, por lo tanto, el daño se puede reducir si se limita su ingreso a través de los poros del material. La hidrofugación (Figura 2b) es un caso especial de consolidación; consiste en aplicar una sustancia formadora de película que posea en su estructura un grupo hidrofóbico, limitando así la capacidad de la piedra de absorber agua del medio, lo que evita que continúe la erosión del material. Una característica importante que se debe cumplir es que el material después del tratamiento sea capaz de “respirar”, manteniendo abiertos algunos poros por donde se efectúa el intercambio de gases con el medio [9] [10] [11] [12].

Un requisito adicional y de suma importancia en un proceso de conservación ideal (consolidante o hidrofugante) es el de mantener la estética de la piedra. Sin embargo, éste y otros requisitos referidos son muy difíciles de cumplir dada la heterogeneidad de los materiales pétreos, la porosidad, el tamaño de la superficie a tratar, y la diferente composición mineralógica; por todo esto, no existe un consolidante universal y debe elegirse aquel que mejor se ajuste a las características específicas de la piedra [6] [13]. Los consolidantes que tradicionalmente se han empleado en la conservación arquitectónica se clasifican de acuerdo a sus propiedades químicas en cuatro grupos

principales: materiales inorgánicos, polímeros orgánicos sintéticos, ceras y alcoxisilanos [6] (Figura 3), de los cuales se hablará con mayor detalle.



Figura 3. Clasificación de consolidantes para materiales pétreos.

1.1.3. *Alcoxisilanos en la conservación arquitectónica y arqueológica de materiales pétreos (silíceos y calcáreos)*

En un intento de proteger y/o restaurar bienes arquitectónicos y arqueológicos, desde principios del siglo XX se comenzaron a utilizar diferentes tratamientos con el objetivo de restablecer la cohesión entre las partículas de la piedra deteriorada física o químicamente. Como ya se mencionó, los materiales consolidantes se clasifican de manera general en inorgánicos, polímeros orgánicos sintéticos, ceras y alcoxisilanos.

Una de las primeras estrategias fueron los tratamientos inorgánicos, sin embargo, se desaconsejó su uso debido a que suelen generar cambios cromáticos en la piedra y provocan la aparición de sales. Este hecho justificó la aparición en el mercado de resinas termoplásticas, vinílicas y acrílicas (polimetacrilato), o termoestables como las epoxídicas o poliéster. Estas resinas han sido las más utilizadas desde mediados

del siglo XX ya que presentan excelentes propiedades de adhesión en la roca, aunque su uso se ha modificado con el paso del tiempo debido a que sufren un rápido deterioro por acción de la radiación ultravioleta y presentan un envejecimiento con notables cambios cromáticos [13].

Después de años de investigación, de sustancias químicas ensayadas y observación de resultados, los alcóxidos de silicio o alcoxisilanos han demostrado ser de las mejores alternativas con las que se cuenta en la actualidad para la consolidación y el tratamiento hidrofóbico de las piedras [8]. Poseen la capacidad de penetrar profundamente dentro de los poros de la piedra debido a que son estructuras de peso molecular bajo, tensión superficial moderada y viscosidad relativamente baja, lo cual les permite impregnar fácilmente la red intergranular de la roca. Una vez dentro de la roca, tienen la capacidad de generar enlaces del tipo siloxano (-Si-O-Si-), los cuales son de particular interés debido a las propiedades que presentan como son: hidrofobicidad, resistencia ambiental, biocompatibilidad, formación de películas, elevada estabilidad térmica, resistencia a la oxidación, a la radiación ultravioleta, y alta inercia química [14], siendo las últimas dos las de mayor interés para este tipo de aplicaciones.

Es así que la consolidación de materiales pétreos con formulaciones a base de alcoxisilanos, se ha convertido en una práctica bastante común entre los conservadores y restauradores en los últimos 40 años [8], pero como todo, con sus ventajas y sus limitaciones. A pesar de que existe un gran número de alcóxidos de silicio en la literatura, básicamente cuatro de ellos son los más utilizados en la preparación de formulaciones tradicionales para la conservación, tales como: tetraetoxisilano (TEOS), tetrametoxisilano (TMOS), metiltrietoxisilano (MeTEOS), y metiltrimetoxisilano (MeTMOS). Los dos primeros considerados como consolidantes mientras que los dos últimos como hidrofugantes [15]. Los alcoxisilanos tienen una larga historia de aplicaciones en conservación. Ya en 1861 A. W. von Hoffman aplicó alcoxisilanos a piedras dañadas; en la búsqueda de materiales para conservar la piedra en las casas del Parlamento de Londres, sugirió el uso de alcoxisilanos. Esta fue la primera vez que se propuso un alcoxisilano para su uso en conservación arquitectónica. Desde entonces los alcoxisilanos se han convertido en un importante consolidante de bienes arqueológicos [6] [16] [17] [18] [19].

A pesar de todas las ventajas anteriormente mencionadas, los sistemas basados en alcoxisilanos también tienen ciertas limitaciones. Los principales inconvenientes son fracturas y fisuras del gel durante el proceso de secado debido a la presión capilar y la diferencia del tamaño entre los poros del consolidante y el material pétreo; y el uso de disolventes orgánicos para su aplicación tales como etanol

o acetona que tienen propiedades como volatilidad o toxicidad [17]. Sin embargo, existen diversos estudios en la literatura que han dado solución al agrietamiento del gel, desde el uso de cadenas de poli(dimetilsiloxano) hidroxiterminado (PDMS-OH) utilizado como "puentes elásticos" con el fin de hacer al gel resistente ante el estrés causado por la presión capilar [20], hasta la adición de nanopartículas de sílice durante la formación del gel, incrementando el tamaño del poro y erradicando de esta manera el agrietamiento durante la fase de secado [21] [11].

Se utilizan algunas otras estrategias, que con el fin de controlar la fase de gelificación del consolidante, utilizan disolventes orgánicos como etanol, acetona, isopropanol, metil etil cetona, inclusive mezclas de ellos [9]. Estos disolventes han mostrado ser eficientes para disminuir el agrietamiento y dar solución a la escasa solubilidad de TEOS en agua, no obstante, el uso de disolventes orgánicos durante el proceso de aplicación conlleva a un problema ambiental, pues su compatibilidad con la llamada "química verde" es nula, ya que emiten componentes orgánicos volátiles (VOC) a la atmósfera. Sin embargo, esta problemática no ha pasado desapercibida, ya que en la búsqueda de derivados más amigables con el medio ambiente, en el año 2020 Ileana Bravo reportó en su tesis de maestría dos precursores de formulaciones consolidantes e hidrofugantes, compuestos derivados del TEOS y MeTEOS: tetrakis(2-hidroxietoxi)silano (THEOS) y el tris(2-hidroxietoxi)metilsilano (MeTHEOS), respectivamente [6]. Tanto el THEOS como el MeTHEOS se obtienen mediante reacción de transesterificación directa de TEOS y MeTEOS, respectivamente, con etilenglicol, y la principal ventaja de ambos es su alta solubilidad en agua.

1.1.3.1. THEOS Y MeTHEOS

Las publicaciones sobre el tema de la investigación de THEOS se remontan a 1967 cuando Mehrotra y colaboradores reportan una serie de reacciones en donde se combinan tetrametoxi y trietoxisilanos con distintos glicoles [22]. Sin embargo, debido a su inestabilidad hidrolítica se desaconsejó su uso. No fue hasta 1998 que Hoffman y colaboradores sintetizaron el THEOS devolviéndole la importancia que había perdido. Por lo que el grupo de Hoffman permitió que los ésteres de glicol fueran vistos como precursores ideales para realizar matrices de sílice, irónicamente, debido a la solubilidad en agua de este nuevo derivado [23]. A partir de entonces se comenzaron a realizar diversos estudios de la utilización de THEOS,



por sus propiedades ventajosas ante silanos tradicionales [24, 25]. En este sentido, en su tesis de maestría, Ileana Bravo reportó una extensa investigación del estado del arte de la síntesis y aplicaciones generales de THEOS desde sus primeros orígenes hasta el año 2019. Esta información puede ser consultada a detalle en la referencia [6].

A partir del año 2020 a la fecha, se han publicado diversos trabajos relevantes sobre sistemas basados en THEOS, relacionados principalmente con la elaboración de novedosos materiales o sistemas con propiedades ajustables; para aplicaciones sobre todo en el campo de la biomedicina, como lo es la liberación de fármacos y marcación celular; también se hace uso de THEOS para algunos materiales que sirvan como catalizadores o plantillas en el proceso sol-gel de THEOS; y en formulaciones híbridas para aplicaciones de recubrimientos ambientalmente benignos.

En febrero de 2020, Cai y colaboradores utilizaron THEOS como precursor en la preparación de nuevos hidrogeles híbridos polisacárido-sílice para aplicaciones como sistemas de liberación de fármacos. Los híbridos fueron preparados por el proceso sol-gel utilizando THEOS y un polisacárido biocompatible, curdlano carboximetilado (CMCD). Se demostró que CMCD servía como catalizador y plantilla en el proceso sol-gel de THEOS en agua. La resistencia mecánica y la cinética de gelificación de los geles resultantes se podían ajustar variando la concentración de CMCD o THEOS. Un mayor contenido de THEOS y CMCD dio como resultado geles más rígidos. También se encontró que al aumentar la concentración de CMCD, el tiempo de gelificación mostró un mínimo, atribuyendo esto a los efectos competitivos de los enlaces de hidrógeno entre el grupo hidroxilo en el polímero y el grupo silanol en los productos de hidrólisis del THEOS, y la repulsión electrostática junto con la resistencia viscosa de CMCD durante el proceso sol-gel. Utilizar THEOS mostró una contribución importante, ya que la cinética de gelificación podría acelerarse elevando su concentración, debido a la presencia de más nucleadores y la aceleración de la hidrólisis y condensación en el proceso sol-gel de THEOS. Debido a la propiedad mecánica ajustable y la buena biocompatibilidad, estos hidrogeles híbridos son prometedores para aplicaciones como vehículos de liberación de agentes terapéuticos [26].



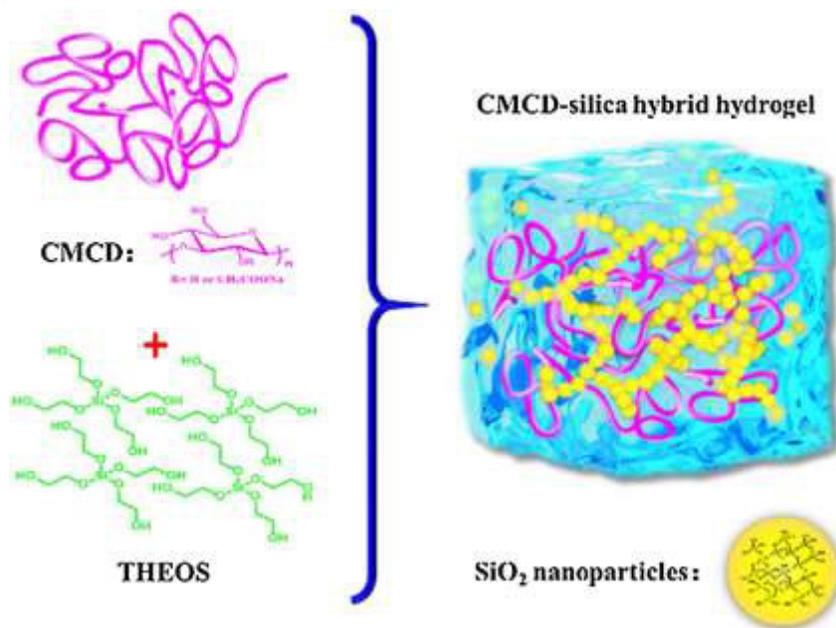


Figura 4. Representación esquemática de la formación de los hidrogeles híbridos CMCD-sílice.

Para julio de 2020, Das Kirtania y colaboradores llevaron a cabo una revisión sobre diferentes geles biopoliméricos en la administración de fármacos. Las aportaciones recientes en este campo incluyen geles inteligentes que producen cambios significativos en la administración de fármacos con cambios mínimos en el medio ambiente, o geles *in situ* que permanecen en estado líquido fuera del cuerpo y se convertirían en gel a la temperatura corporal, una vez administrados. Además, se han probado biopolímeros modificados o injertados para la formación de geles estables con propiedades fisicoquímicas favorables para un mejor control de la administración de fármacos. En su revisión presentan un capítulo sobre posibles geles biopoliméricos, su preparación, caracterización y sus aplicaciones en la administración moderna de fármacos, teniendo en cuenta las innovaciones recientes en el área. En dicha investigación mencionan al compuesto THEOS, que combinado con goma guar hidroxipropilada (HPGG) permite obtener una matriz de sílice sol-gel biocompatible, que se puede usar para la administración de fármacos o biomoléculas. La adición de HPGG catalizó la transición sol-gel de THEOS en agua y produjo un gel homogéneo, con tiempos de gelificación mucho más cortos, y afectó la resistencia mecánica de los geles. La matriz se probó con Vit B12; cuando se encapsuló dentro de la formulación, produjo una liberación sostenida [27].

Wanka y colaboradores, en noviembre de 2020 desarrollaron recubrimientos híbridos a base de THEOS y diferentes polisacáridos naturales para aplicaciones de antiincrustantes marinos utilizando química sol-gel. Algunas importantes ventajas de utilizar THEOS son que permite una síntesis eficiente y simple con polisacáridos catiónicos y aniónicos, aprovechando la química sol-gel; y permite también la formación de fuertes enlaces covalentes con los grupos funcionales libres de los polisacáridos. Las propiedades marinas antiincrustantes y de liberación de incrustaciones se probaron en ensayos de laboratorio contra el asentamiento de larvas del percebe *Balanus improvisus* y contra el asentamiento y eliminación de la diatomea *Navicula incerta*. Los datos de laboratorio se confirmaron en ensayos de campo dinámicos a corto plazo en Florida, EE. UU. Todos los recubrimientos híbridos revelaron un rendimiento superior en los ensayos en comparación con una referencia hidrofóbica. Dentro de los materiales, aquellos con el mayor grado de hidrofilia y carga neta negativa en la superficie se desempeñaron mejor. Los recubrimientos mostraron buen rendimiento antiincrustante y de liberación de incrustaciones, y los polisacáridos ricos en grupos aniónicos mostraron un rendimiento superior en comparación con aquellos con grupos amina. El enfoque abre la oportunidad de evaluar más materiales híbridos basados en compuestos renovables y biodegradables para recubrimientos ambientalmente benignos [28].

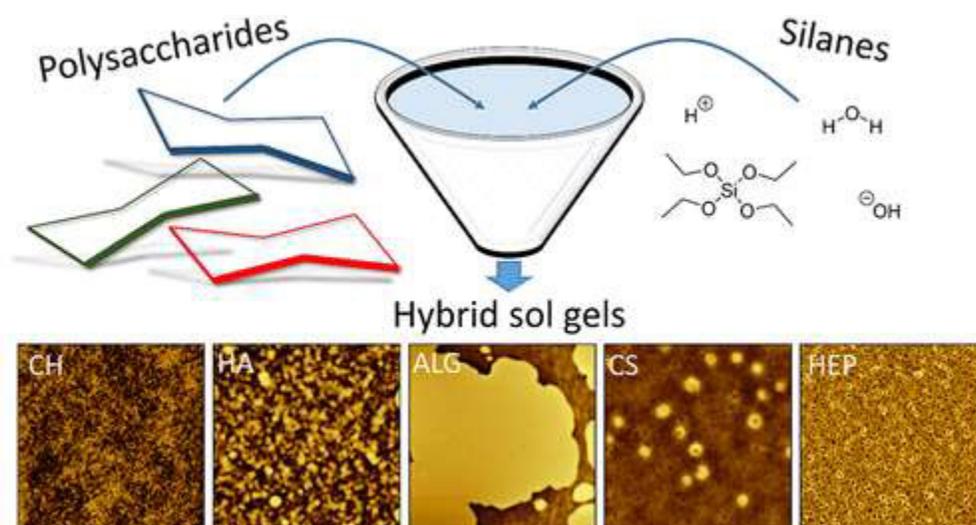


Figura 5. Ruta de síntesis esquemática para preparar los materiales híbridos

Para el año 2021, Paroha y colaboradores publicaron una extensa revisión sobre avances recientes y perspectivas en los sistemas de administración de fármacos, específicamente liberación de gemcitabina (Gem). La Gem ha demostrado ser un agente activo contra los cánceres de colon, páncreas, ovario, mama, cabeza y cuello, y pulmón, en combinación con varios agentes anticancerígenos. Sin embargo, debido a su pobre farmacocinética, existe la necesidad de un sistema de administración de fármacos más nuevo para una acción eficiente. Dentro de la revisión hecha por los autores, se reporta que existen varios nanotransportadores con el potencial de administrar el fármaco en el sitio deseado, siendo las nanopartículas de sílice mesoporas (MSN) las más estudiadas debido a su alto volumen de poros, gran área superficial y tamaño de poro ajustable. Generalmente, las fuentes tradicionales de silicio son TEOS, tetrametoxivinilsilano, TMOS, metasilicato de sodio, y recientemente THEOS [29].

Para mayo del 2021, Preciado y colaboradores publicaron un trabajo titulado inducción de latencia por confinamiento: un biomaterial de agarosa-sílice para aislar y analizar células cancerosas latentes. En este estudio, las células MCF-7, MDA-MB-231 y MDA-MB-468 se recubrieron individualmente con agarosa usando un dispositivo de enfoque de flujo de microfluídos. Posteriormente, las células recubiertas se inmovilizaron en un gel de sílice rígido y poroso, en donde la fuente de silicio fue THEOS. Los autores demostraron que se puede identificar, aislar y analizar de manera confiable el cáncer latente, controlar su respuesta de latencia y permitir una recuperación celular eficiente para el análisis posterior. Las ventajas que presentó este biomaterial al utilizar THEOS fueron las siguientes: 1) la matriz de sílice no interfiere con los ensayos analíticos realizados en células latentes, y la composición de agarosa-gel de sílice permite un control preciso de las propiedades mecánicas y físicas de manera reproducible, eliminando los problemas asociados con la variación de lote a lote en la composición observada en los geles elaborados a partir de extractos biológicos; 2) las células inmovilizadas se pueden extraer del gel de THEOS de manera eficiente y reproducible para ser utilizado en el análisis posterior, y 3) la alta permeabilidad del gel sintético permite la exposición controlada de las células a agentes quimioterapéuticos para el descubrimiento de fármacos [30].

En septiembre de 2021, Koopmann y colaboradores llevaron a cabo un estudio sistemático sobre aerogeles híbridos de base biológica hechos de tanino y sílice, esperando que dichos materiales presenten excelente estabilidad mecánico-química, grandes áreas superficiales, alta porosidad y posean alta estabilidad y conductividad térmicas. Los aerogeles híbridos de tanino-sílice sintetizados permiten su uso



como precursor verde para materiales de carburo de silicio. Por lo general se usan TEOS o TMOS comercialmente disponibles, pero estos requieren la presencia de un disolvente, generalmente un alcohol. Por lo tanto en este trabajo los autores emplearon THEOS, altamente soluble en agua, que puede hidrolizarse/condensarse fácilmente en condiciones neutras y acuosas sin la adición de algún disolvente orgánico. Además se ha demostrado que THEOS se puede obtener fácilmente de fuentes biogénicas y sostenibles, es decir, sílice de ceniza de cáscara de arroz. En general, el estudio de estos autores proporciona información importante sobre la generación de un sistema híbrido sostenible compuesto por tanino y sílice y su idoneidad para aplicaciones de base biológica [31].

Finalmente, Dragomirescu y colaboradores publicaron un trabajo sobre celulasas microbianas inmovilizadas en matrices de biopolímero/sílice utilizadas como sistemas de liberación de enzimas. En este trabajo, las celulasas de *Trichoderma viride* CMGB 1 se inmovilizaron mediante atrapamiento en geles de sílice (método sol-gel), biopolímeros de alginato y materiales híbridos de alginato/sílice. Utilizaron TMOS, TEOS y THEOS como precursores de organoalcoxisilano, y EtOH o EG como disolventes en una síntesis sol-gel de dos pasos. Obtuvieron matrices combinadas de alginato/sílice mezclando el sol de sílice con alginato de sodio o recubriendo perlas de alginato con una cubierta de sílice. Investigaron un confinamiento parcial de EG en la matriz y sus consecuencias sobre la actividad biocatalítica utilizando SEM-EDAX y FTIR. La eficacia de los biomateriales de matriz enzimática fue probada en experimentos de liberación controlada de enzimas. El método sol-gel llevado a cabo con EG como codisolvente, les permitió obtener rendimientos de inmovilización de celulasa entre 1,5 y 4,5 veces superiores en comparación con los métodos sol-gel que utilizan EtOH. La caracterización de los geles mediante análisis microscópico y espectrofotométrico mostró que existen similitudes entre la estructura de los geles basados en THEOS y los desarrollados a partir de TEOS, TMOS y EG como codisolvente. Los geles preparados mostraron buenas propiedades de liberación de celulasa a pH ácido. Las celulasas microbianas inmovilizadas en las matrices obtenidas y caracterizadas por el grupo de investigación, pueden operar como sistemas eficientes para la liberación de enzimas, en condiciones de pH ácido, como aditivos para alimentos. TMOS sufre una hidrólisis rápida y exotérmica y por esta razón, puede afectar la estabilidad de la enzima. Para disminuir la inactivación enzimática durante la síntesis en sol-gel, el envejecimiento y secado del gel, se utilizó THEOS, con un alto potencial de atrapamiento de enzimas. También inmovilizaron células en geles de alginato-sílice basados en THEOS. Investigaron la actividad y parámetros operativos de las células inmovilizadas, y el potencial de estos materiales bioorgánicos como sistemas de liberación de enzimas con aplicación en la alimentación animal. La influencia del proceso sol-



gel en la eficiencia catalítica se investigó con base en el comportamiento térmico de los geles, imágenes SEM y espectros FTIR. En cuanto a la inmovilización de enzimas utilizando diferentes precursores de matriz, el gel de alginato recubierto con THEOS mostró el mayor aumento en comparación con los otros geles. En relación a la influencia de los alcoholes, cuando se utiliza THEOS, existen dos diferencias principales al comparar con TEOS o TMOS: a) no se necesita disolvente ni catalizador para la síntesis del sol, b) el EG producido en las reacciones de hidrólisis-condensación puede influir el microambiente en la matriz y la interacción enzima-red con impacto en la estructura y actividad de la enzima. Los geles basados en THEOS dieron mejores resultados que los geles similares basados en TEOS. THEOS es un valioso precursor de sílice para el atrapamiento de enzimas. El EG actúa como componente estructural activo de la matriz y como agente conservante de la enzima. Como sugieren los datos SEM-EDAX, termogravimétricos y FTIR, los geles obtenidos con TEOS/EG o THEOS tienen algunas similitudes en la estructura. Todos los geles probados han funcionado como sistemas de liberación de enzimas, resultando los más efectivos los geles obtenidos a partir de THEOS simple o mezclado con alginato. El atrapamiento en las matrices sol-gel podría ser una alternativa prometedora para mejorar la estabilidad y reutilización de las células con menos alteración en su eficiencia catalítica [32].

En la revisión hasta aquí mostrada puede verse que las aplicaciones de THEOS son amplias, sin embargo, en cuanto a aplicaciones relacionados al campo de la conservación arquitectónica y arqueológica de materiales pétreos solo existen dos publicaciones recientes, las cuales fueron realizadas por parte del Cuerpo Académico de Química y Tecnología del Silicio, de la División de Ciencias Naturales Exactas de la Universidad de Guanajuato. A continuación se darán detalles acerca de estas publicaciones.

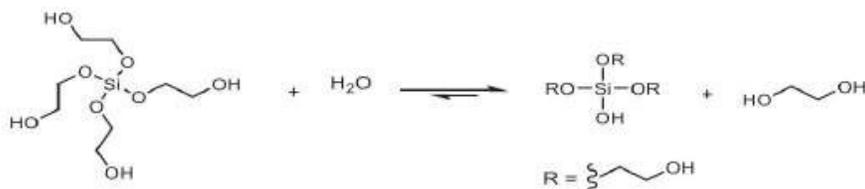
1.1.3.1.1. El novedoso sistema silano-quitosano y su propuesta como consolidante/hidrofugante en materiales de origen silíceo y calcáreo

Como se ha venido mencionando, los consolidantes y formulaciones basadas en TEOS y otros alquilalcoxisilanos como precursores tradicionales, han sido ampliamente utilizados a pesar de su falta de solubilidad en agua, lo que conlleva a la necesidad de ser aplicados en medio orgánico (etanol, metanol, acetona, entre otros). En la búsqueda de una alternativa “más verde” para estos sistemas, en enero de 2021 Ileana Bravo y colaboradores publicaron la propuesta de dos sistemas Silanos-Polisacáridos,

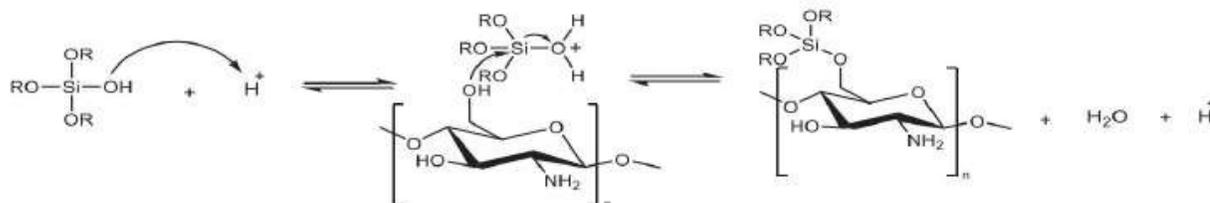
específicamente los sistemas THEOS-Quitosano y MeTHEOS-Quitosano para su utilización en el área de la conservación de materiales pétreos. En una primera etapa se obtuvieron los productos THEOS y MeTHEOS que son derivados solubles en agua de TEOS y MeTEOS, respectivamente. Los alcoxisilanos, TEOS y MeTEOS fueron modificados con etilenglicol y obtenidos mediante la reacción de transesterificación directa (TD). La evolución de la reacción se monitoreó mediante espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^{29}Si . Los autores reportan la formación de varias especies de alcoxisilanos glicosilados en equilibrio a medida que avanza la reacción, demostrando que la formación de oligómeros se ve favorecida con tiempos de reacción más prolongados, y con una tendencia del producto final a gelificar; sin embargo, se mantiene la solubilidad completa en agua. Además, los autores reportaron una nueva metodología para la obtención de estos silanos glicosilados mediante la reacción de Piers-Rubinsztajn (PR), reduciendo los tiempos y la temperatura de reacción en comparación con la reacción de TD. Posteriormente, tanto THEOS como MeTHEOS se hicieron reaccionar con quitosano para obtener dos formulaciones que fueron utilizadas sobre materiales pétreos, una como consolidante (THEOS-Quitosano) y otra como repelente al agua (MeTHEOS-Quitosano). El objetivo central de esta primera publicación se basó en corroborar la formación de un material híbrido, es decir, la interacción covalente entre THEOS y/o MeTHEOS con el quitosano. Para ello se emplearon estudios de RMN de ^{13}C y ^{29}Si . Los autores demostraron la formación del enlace silil-éter y propusieron un mecanismo de reacción que consta de tres pasos: 1) hidrólisis del THEOS, generando silanoles reactivos; 2) condensación de los silanoles (Si-OH) con el grupo hidroxilo (OH) unido al C6 del quitosano, y 3) la posterior condensación de silanoles para formar la red de siloxanos (-Si-O-Si-) [33]. Los detalles de este mecanismo se muestran en la Figura 6.



a. Hidrólisis del THEOS



b. Condensación del THEOS con el C6 del Quitosano



c. Condensación del híbrido para la formación de la red siloxano

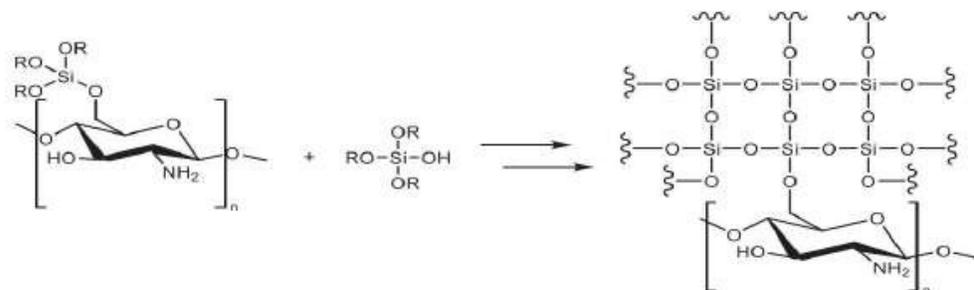


Figura 6. Propuesta mecánica para la síntesis del híbrido THEOS-quitosano en medio ácido. Tomada de [33]

Una vez corroborada la formación de los materiales híbridos, Meléndez Zamudio y colaboradores, en febrero de 2021 publicaron una primera aproximación sobre el uso de estos sistemas silano-quitosano, en la conservación de piedras de construcción de sitios históricos y arqueológicos de Guanajuato, México. Los autores obtuvieron y caracterizaron películas de los híbridos utilizando diferentes métodos y se estudió su aplicación en piedras de naturaleza silícea y calcárea. Dicha caracterización fue útil para revelar el comportamiento de la película en el interior (consolidación) o en la superficie de las piedras (repelente al agua) [34].

Los autores mencionan que se cubrieron varios aspectos. Primero se describió y discutió una caracterización más detallada de los híbridos, ya que la información en la literatura de este tipo de sistemas es escasa. En segundo lugar, la aplicación de las formulaciones a las piedras es en base agua, lo que implica la eliminación de disolventes orgánicos, como aporte importante. Finalmente, se evaluó la eficacia

de los tratamientos de consolidación e hidrofóbicos mediante diferentes métodos espectroscópicos como FTIR-ATR y SEM-EDX, y análisis físicos tales como medidas de dureza, absorción de agua, ángulo de contacto, y determinación de la energía superficial. Se obtuvieron resultados satisfactorios en cuanto al desempeño y compatibilidad de ambos sistemas con las piedras estudiadas.

Otro punto de gran importancia en este trabajo publicado por el grupo de investigación de Química y Tecnología del Silicio es que se presentaron ciertas perspectivas para un mayor estudio de la interacción entre las formulaciones con materiales calcáreos, específicamente caliche. La sugerencia principal es que la interacción entre el consolidante y el caliche ocurre a través del grupo amino libre del quitosano. Otro aspecto interesante que los autores mencionan es que no se han obtenido datos sobre estudios de pruebas mecánicas antes y después de los tratamientos, ni de cambios colorimétricos después de los tratamientos, teniendo en cuenta que la valoración de dichos análisis es muy importante cuando se tratan piedras de edificios históricos. Por otro lado, del estudio preliminar de la irradiación con luz ultravioleta se observó una emisión de fluorescencia intrínseca del quitosano, la cual se mantiene en los híbridos; esto podría ser una herramienta útil para determinar la efectividad de la dispersión o penetración de las formulaciones sobre o dentro de la piedra. Finalmente, una de las principales perspectivas de este trabajo de investigación es evaluar la eficiencia de estas formulaciones sobre las piedras previamente estudiadas, pero considerando distintos métodos de aplicación como lo son la brocha, siendo este el método tradicional, y el método de aspersión.

En este sentido, en el presente trabajo de tesis el principal objetivo es evaluar y comparar la eficacia de las formulaciones depositadas sobre muestras silíceas y calcáreas, mediante dos técnicas de aplicación: brocha y aspersión (aerógrafo). La valoración de la eficacia se realizará con ayuda de diversas técnicas de caracterización como microscopía óptica digital, microscopía electrónica de barrido, colorimetría, fluorescencia, pruebas de adherencia, medición de dureza superficial, ensayos mecánicos de compresión, ángulo de contacto estático, absorción de agua, entre otras. Por tal motivo, con el fin de comprender la importancia de los diferentes métodos de aplicación de consolidantes y/o hidrofugantes sobre distintos materiales pétreos, así como analizar los principales factores que afectan la eficiencia de éstos a la hora de ser aplicados, a continuación se discute a detalle un capítulo sobre las principales metodologías de aplicación de formulaciones en el área de la conservación de edificios históricos basados en piedra.

1.1.4. Factores que intervienen en la eficiencia de un consolidante en materiales pétreos: métodos de aplicación

La conservación de materiales pétreos ha sido un tema común pero complejo, ya que se deben tener en cuenta múltiples variables que permitan identificar los problemas, definir las acciones de conservación necesarias y seleccionar los materiales y procedimientos a utilizar [35]. Por lo tanto, es de gran interés el estudio de la interacción entre las formulaciones, consolidantes e hidrofugantes, con muestras pétreas de bienes arqueológicos, así como la eficacia de los tratamientos con dichas formulaciones. La evaluación de la eficacia de los tratamientos de consolidación a nivel laboratorio no es simple, sobre todo porque existe una interdependencia entre la piedra y el tratamiento aplicado, que a su vez depende de una gran variedad de factores; sin embargo la evaluación de los tratamientos *in situ* de las piedras erosionadas naturalmente en condiciones reales es aún más difícil y a veces impredecible. Es importante tener en cuenta que los estudios a nivel laboratorio no pueden reproducir por completo lo que ocurre en una situación real en toda su complejidad, así que bajo tales condiciones sólo la eficacia potencial puede ser evaluada.

El rendimiento de un tratamiento de consolidación depende no solo del producto y de las características y ambiente de la piedra, sino también de los procedimientos utilizados para la aplicación de los consolidantes, los cuales pueden tener un impacto importante en la eficiencia y compatibilidad del tratamiento [35, 36] También se debe tener en cuenta que las condiciones básicas de aplicación del producto deben mantenerse simples y reproducibles para examinar las propiedades del mismo de manera sistemática.

Por lo tanto resulta muy importante el análisis de los métodos de aplicación de los tratamientos, ya que diversos factores pueden depender de la técnica empleada, por ejemplo, la cantidad de producto utilizado y su acción consolidante o hidrofugante en el material pétreo en tratamientos realizados tanto a nivel laboratorio como *in situ*. Además, la elección de un procedimiento apropiado ayudará a dar un correcto tratamiento de conservación. En la literatura se pueden encontrar múltiples trabajos donde se emplean diferentes métodos de tratamiento, tales como brocha, acción capilar, inmersión, así como procedimientos combinados adaptados a los parámetros a analizar [36].

Como se explicó anteriormente, el objetivo principal de un proceso de consolidación es mejorar la cohesión y adhesión de los constituyentes de la piedra, lo que conlleva a un aumento de la resistencia

mecánica, así que resulta lógico que los parámetros utilizados para evaluar esto deban directamente o indirectamente tratar de caracterizar este incremento. Los parámetros más populares utilizados son: dureza superficial, resistencia a la flexión, resistencia a la compresión, velocidad de ultrasonido, módulo de elasticidad [36].

También resulta muy útil analizar factores como la cantidad de producto absorbido y la profundidad de penetración, los cuales dependen de la técnica empleada [37] y permiten evaluar las principales propiedades mecánicas del material consolidado [35]. Además, uno de los requerimientos fundamentales en un producto para su uso en restauración como protector y/o consolidante en rocas, es que dicho producto penetre desde la superficie hacia el interior del material a restaurar para garantizar su efecto. Por lo tanto se hace de suma utilidad, el disponer de un método eficaz y rápido para determinar entre otras cosas, dicha penetrabilidad [38]. La detección de la profundidad del producto de consolidación se puede lograr mediante técnicas de análisis químico y visual (coloración). También mediante el uso de SEM y otras técnicas espectroscópicas. Sin embargo, se han utilizado otras técnicas para detectar indirectamente la presencia del consolidante, como la velocidad ultrasónica, la pérdida por abrasión, propiedades relacionadas con absorción de agua y permeabilidad al vapor de agua, análisis de la porosidad y la distribución del tamaño de los poros. Por lo tanto, resulta importante comprobar la influencia del procedimiento de aplicación mediante la evaluación de cambios en ciertas propiedades de la piedra antes y después del tratamiento, ya que casi siempre se esperan variaciones en los resultados finales porque en general, cuando el producto está presente se modifican características de la piedra [36].

Se han realizado muchos estudios sobre tratamientos de consolidación, sin embargo, se ha publicado muy poco sobre los criterios y propiedades que deben utilizarse como estimadores del rendimiento potencial de los productos de consolidación a nivel laboratorio. Delgado Rodriguez y A. Grossi propusieron en 2007 una forma de abordar la dificultad del tema de la compatibilidad de formulaciones con materiales pétreos, concretamente en los aspectos relacionados con los múltiples componentes involucrados y la diversidad de criterios que pueden ser tomados en cuenta para integrar un procedimiento de evaluación. Les llaman indicadores de compatibilidad y se describen a continuación.

- Parámetros físicos y mecánicos (porosidad, volumen y densidad seca, resistencia y deformabilidad, capilaridad, textura, contenido de sal, presencia de crecimiento biológico, etc.).



- Parámetros físico-mecánicos (porosidad, capilaridad, permeabilidad al vapor de agua, resistencia y deformabilidad, comportamiento de secado, resistencia al agrietamiento, adherencia). Los cuales se dividen a su vez:

- Parámetros relevantes del sustrato: composición petrográfica y mineralógica (para diferenciar entre rocas carbonatadas y silíceas, entre sedimentarias y de otro tipo genético, y para identificar la presencia de arcillas), parámetros físico mecánicos (porosidad y distribución del tamaño de los poros, permeabilidad al vapor de agua, hinchamiento hídrico, capilaridad, resistencia y deformabilidad, coeficiente de expansión térmica, color, crecimiento biológico, contenido de sal).

- Parámetros relevantes del producto: composición química, viscosidad, capacidad de impregnación en el sustrato en cuestión.

- Parámetros relevantes del material tratado: resistencia y deformabilidad, permeabilidad al vapor de agua y comportamiento de secado, capilaridad, hinchazón hídrica, resistencia y deformabilidad, coeficiente de dilatación térmica, color, ángulo de contacto, tiempo de absorción de microgotas [39].

Existen estudios que comparan el desempeño de productos aplicados con diferentes métodos, sin tener en cuenta el hecho de que ligeras diferencias en dichos métodos de aplicación, pueden traer diferencias significativas en los resultados [35] [36]. Sobre este tema, destacan los trabajos pioneros de Domasowski y Gauri, quienes utilizan diferentes métodos de aplicación para fines de consolidación sobre objetos relativamente pequeños y fachadas grandes. Ambos mencionan que la elección del disolvente, los procedimientos de aplicación y los cuidados posteriores a la aplicación son de vital importancia para alcanzar el éxito del tratamiento [35, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48].

Domasowski notó que la aplicación de resinas sobre calizas o areniscas mediante procedimiento con brocha no solía dar buenos resultados, ya que colocar una fina capa de solución de resina sobre una superficie vertical no proporciona presión, ni hay suficiente tiempo de contacto para obtener una penetración profunda. Fue así que en 1969 descubrió que se puede lograr una buena penetración manteniendo una gran área de líquido contra la superficie de una piedra, empleando un "sistema de bolsillo" (Figura 7), llevando a cabo experimentos donde se colocaron bolsillos de diferentes tamaños a un lado de losas verticales. Los estudios con agua demostraron que a medida que aumenta el área de contacto proporcionada por la bolsa, la penetración es mayor y el tiempo necesario para introducir cantidades considerables de líquido en la piedra disminuye drásticamente. El humedecimiento rápido a

través de la superficie probada es buen indicador del poder del método de la bolsa para proporcionar una consolidación profunda [37, 41].

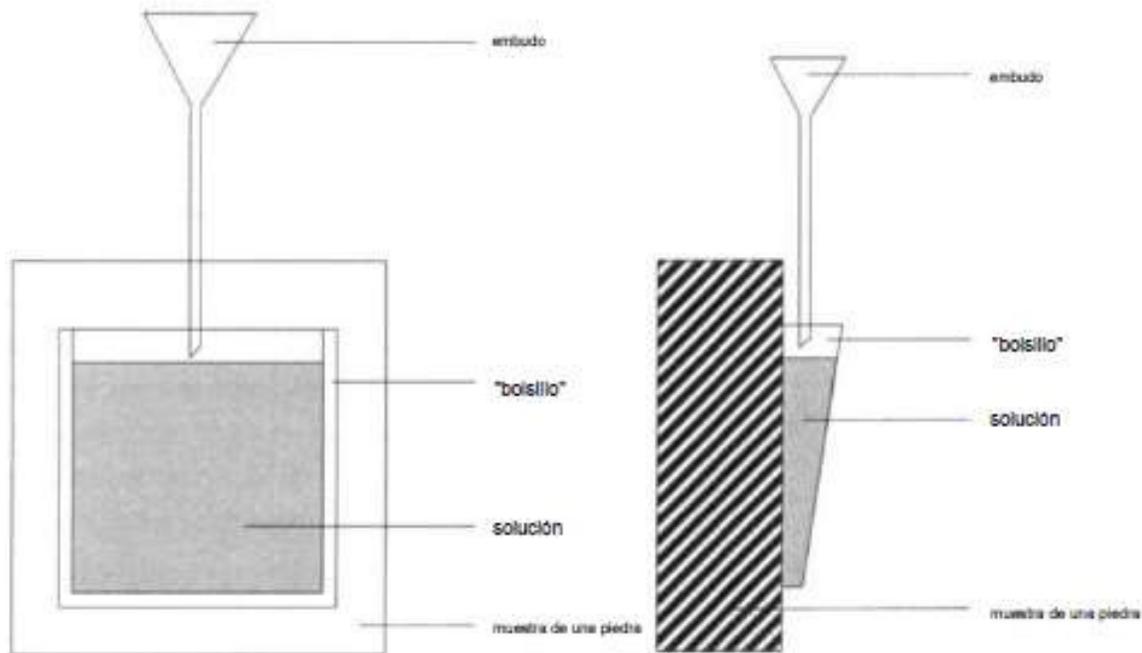


Figura 7. Saturación de piedra por consolidante utilizando el método de bolsillo (Domaslowski 1969). Tomada de [37].

En 1970 Gauri reportó la consolidación satisfactoria con resinas epóxicas mediante brocha y aspersión, su éxito puede atribuirse al tipo de piedra tratada. Sus mejores resultados los obtuvo con estructuras del Edificio California en San Diego. Estas fundiciones estaban hechas de un agregado cuarzoso de gránulos finos y arena gruesa unidos por un cemento de cal. Gauri usó acetona, eluyente más potente que las mezclas de hidrocarburos, y esta propiedad puede ayudar a lograr la penetración profunda que obtiene con la brocha y el aspersión [37, 44].

En 1985 Cavaletti y colaboradores aplicaron resinas epóxicas cicloalifáticas para consolidar grandes columnas de granito deteriorado, utilizando una técnica de impregnación asistida por vacío [49]. En el mismo año, Tabasso y Santamaria utilizaron el mismo tipo de consolidante pero aplicado mediante ciclos de absorción por capilaridad en solución de sulfato de sodio durante 4 horas y secado a 60 °C durante 20

h. Se midieron la resistencia mecánica y a la compresión de los bloques. Los resultados mostraron que este segundo tratamiento resultó en grandes aumentos en la resistencia a la compresión y a la flexión, y brindó una protección significativa contra el deterioro causado generalmente causado por la cristalización de la sal [50]. De Witte y colaboradores emplearon la misma técnica durante 15 min examinando doce consolidantes de piedra diferentes, incluidos ésteres de silano, poli(metacrilato de metilo), silicato de potasio, un poliuretano, y dos resinas epoxi. Todos los casos generaron un oscurecimiento inaceptable [51]. También en 1985 Bradley aplicó gotas de resinas epoxi con pipeta hasta saturación [37, 49].

Mirowski en 1988 describió un sistema de botellas para mantener un suministro constante de consolidante en una gran cantidad de puntos de contacto. El procedimiento consta de un líquido en reposo que impregna la piedra a través de un gran número de pequeñas áreas de contacto (Figura 8). El consolidante se suministra por una serie de recipientes móviles de polietileno de 50 mm a través de una pieza de contacto de poliuretano espumado colocada contra roca, que esparce el consolidante a través de la piedra como hemisferios contiguos. La liberación de vacío permite que el líquido fluya desde el recipiente solo mientras haya absorción. Mirowski sugirió que el procedimiento podía modificarse cubriendo primero el objeto con una cataplasma de celulosa. Sin embargo, se encontró que si bien esto permitía que la superficie se impregnara mucho más rápida y completamente, el tratamiento era tedioso y desperdiciaba consolidante [35] [37] [52] [53].

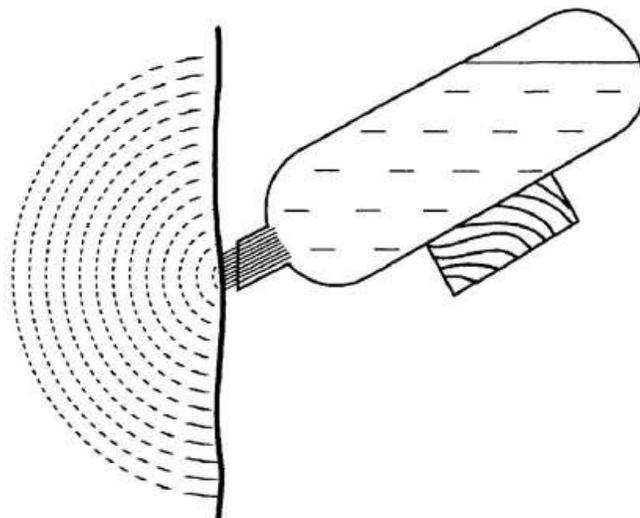


Figura 8. Pequeña área de contacto con impregnación de botella. Tomada de [37]

Este método de bolsillo fue empleado luego por Domaslowski para la consolidación de arenisca meteorizada en proyectos de campo. Su tratamiento de un portal de la histórica Casa Eskens en Torun, Polonia, proporciona el primer ejemplo de campo del método de bolsillo [40]. Otro ejemplo del método también realizado por Domaslowski, se trata de la consolidación de un portal de la piedra sagrada de la iglesia de Santa María Magdalena en Wroclaw, Polonia [42]. Estas estructuras fueron examinadas de forma independiente por conservadores de piedra (Domaslowski y Strzelczyk en 1986 y Wheeler en 1990) e indicaron que no se observaron signos de deterioro, como polvo, exfoliación o descamación. La piedra mostró buena resistencia mecánica y el tratamiento no provocó ninguna variación llamativa de aspecto. Si bien el método de bolsillo logra profundidades de penetración notables, es un procedimiento tedioso que no se utiliza mucho hoy en día [37, 43].

En 1992 Valdeón y colaboradores usaron capilaridad hasta la saturación total [54]. Schoonbrood desarrolló en 1993 una técnica de aplicación de baja presión que maximiza la absorción capilar, y en el mismo año Hempel aplicó un sistema de vacío para facilitar la penetración en objetos móviles, método que fue aplicado en campo y una inspección después cuatro años descubrió que el deterioro se había detenido. Para 1995 Kumar y Ginell usaron aspersion y ascenso capilar [55]. Delgado Rodrigues y Costa, en 1994 aplicaron capilaridad durante 24 h e inmersión en 2 pasos durante 24 h [56] [35].

En 2006, Maravelaki y colaboradores aplicaron diversos consolidantes por absorción capilar, brocha y pipeta. Calizas bioclásticas porosas deterioradas del área arqueológica de Aptera, Creta, Grecia, fueron tratadas con formulaciones a base de silicio. Los productos aplicados fueron KS (Keim-Silex® OH) (silicato de tetraetilo) disuelto en metiletilcetona y acetona, ES (silicato de tetraetilo), HP (siloxano oligomérico) el cual también fungió como hidrofugante, y PP (silicato de tetraetilo y silano) los tres disueltos en alcohol isopropílico, y Ludox HS30 (LD) una dispersión coloidal acuosa de partículas de sílice muy pequeñas. Los consolidantes se aplicaron sobre el material seco en condiciones de laboratorio. El tratamiento con KS se depositó sobre la superficie de la muestra por absorción capilar, ES y HP se aplicaron con brocha, mientras que PP y LD con una pipeta. Las muestras se clasificaron en dos grupos diferentes de calizas, AM1 y AM2, teniendo AM1 un radio de poro promedio cuatro veces mayor que AM2.

Se evaluaron cambios de color, permeabilidad al vapor de agua, absorción de agua por capilaridad, porosidad, distribución del tamaño de los poros y resistencia a la tracción. Para medir la profundidad de penetración del material aplicado se emplearon las técnicas de fluorescencia de rayos X de dispersión de



energía (EDXRF), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y microscopía electrónica de barrido con análisis de rayos X por dispersión de energía (SEM-EDS).

Para los resultados de permeabilidad al vapor de agua LD (pipeta) y HP (brocha) tienen una mayor disminución después del tratamiento en relación a los otros consolidantes, pero PP (pipeta) es quien se comporta mejor, ya que induce una reducción inferior al 25%. En cuanto al coeficiente de capilaridad, en las piedras tratadas con todos los consolidantes resulta más bajo frente a las no tratadas, sin embargo, el resultado que se considera importante es el obtenido con HP, quien reduce significativamente la absorción de agua por capilaridad debido a sus propiedades hidrofugantes.

La profundidad de penetración de los consolidantes se evaluó a 1 mm, 10 mm y hasta 30 mm. Las calizas AM1 tratadas con KS (capilaridad) presentan una mayor cantidad de producto absorbido, y por lo tanto una mayor penetración a la profundidad más alta (30 mm). LD y PP (ambos aplicados con pipeta) muestran una mejor distribución del consolidante sobre la superficie de la muestra. Los rendimientos de silicio en muestras tratadas con PP (pipeta) muestran los valores más bajos a todas las profundidades (0, 1, 10 y 30 mm), siendo proporcionales a la baja cantidad de producto absorbido; sin embargo, la resina se distribuye uniformemente en toda la matriz de caliza, incluso cuando el radio de poro se reduce (AM2). En cuanto a las calizas AM2, nuevamente las tratadas con KS (capilaridad) muestran una mayor cantidad de producto absorbido, pero la peor penetración a todas las profundidades evaluadas, al contrario de AM1, esto debido al tamaño de poro más pequeño en AM2, que vuelve más complicada la absorción del consolidante por capilaridad. LD y PP (ambos aplicados con pipeta) muestra la mejor distribución del consolidante sobre la superficie, así como la mayor penetración a 1 mm y 10 mm.

La cantidad absorbida de los productos aplicados en las muestras, se comparó con la relación de la resistencia a la tracción obtenida entre muestras tratadas y no tratadas. Los valores de resistencia a la tracción correspondientes a las muestras tratadas con PP (pipeta) son inferiores o iguales a las no tratadas, lo que indica que el consolidante aplicado no ha inducido mejora, y esto a su vez está relacionado con la menor cantidad de producto absorbido. KS (capilaridad) produjo un sobre reforzamiento, lo cual se relaciona principalmente con el alto consumo de consolidante gracias a la técnica de aplicación empleada.

Las menores variaciones cromáticas fueron inducidas por PP (pipeta), HP (brocha) y KS (capilaridad). LD (pipeta) y ES (brocha) alteran significativamente los parámetros cromáticos de las calizas, por lo que los autores sugieren no emplear estos dos consolidantes para piedras calizas de esta naturaleza.

Todos los productos crean vínculos a través de la interfaz entre la calcita y los geles derivados de alcóxidos, debido a los grupos hidroxilo del cuarzo presentes en las calizas. Con los resultados anteriores, los autores concluyen que la selección del tratamiento de consolidación y método de aplicación más eficientes, tiene en cuenta los siguientes criterios: menor variación cromática, menor disminución de la permeabilidad al vapor de agua, mayor repelencia al agua líquida, mayor profundidad de penetración del consolidante y aumento moderado de la resistencia mecánica (muestra tratada/muestra no tratada < 1.5). Los mejores resultados se obtuvieron con el éster etílico del ácido silícico elastificado (PP), el cual confiere estabilidad cromática sobre la piedra, muestra una reducción a límites aceptables del coeficiente de permeabilidad al vapor de agua y reduce la cantidad de agua absorbida [57].

En 2008, Ferreira Pinto y Delgado Rodrigues aplicaron tres productos consolidantes (silicato de etilo, resinas acrílicas y resinas epoxi) sobre cuatro tipos de piedras carbonatadas, utilizando los métodos de capilaridad, inmersión y brocha. Se evaluó la influencia de los diferentes métodos de aplicación respecto a la absorción de los productos y en la posterior consolidación transcurrido un mes de la aplicación. El objetivo principal de los autores fue realizar un análisis detallado de la importancia de los procedimientos de tratamiento sobre la cantidad de producto absorbido, sobre la profundidad de penetración y sobre las principales propiedades mecánicas de las capas consolidadas. Para la cuantificación de la cantidad de producto involucrada en el tratamiento, se determinaron cantidad de producto absorbido, masa seca residual y cantidad de producto consumido. Los autores observaron que la cantidad de producto absorbido y consumido no solo depende de las propiedades físicas y químicas del producto, sino también de la porosidad de la piedra bajo tratamiento y de las dimensiones de la superficie a tratar. Los tratamientos realizados por capilaridad fueron responsables de mayores cantidades de producto absorbido, en comparación con las obtenidas por aplicación con brocha; en los tres casos, es decir, tanto en las piedras tratadas con silicato de etilo, como con resina acrílica y con resina epoxi, por capilaridad absorbieron desde 2 hasta 6 veces más producto que con tratamiento con brocha. Este parámetro tiene una clara influencia dentro de la misma piedra, en cuanto a la profundidad de penetración y al aumento de resistencia de la capa de piedra tratada. La cantidad de producto absorbido y consumido está influenciados por el grado de volatilidad de los disolventes y la capacidad de absorción de la piedra. Cuando se trata de aplicación con brocha, Sneathlage y colaboradores señalaron que el mayor aumento de resistencia que puede obtener un producto de consolidación de sílice es promovido por la primera aplicación y en menor grado por la segunda. Las aplicaciones tercera y cuarta no aumentan

significativamente la resistencia final. Ellos consideran que el gel de SiO_2 formado durante la primera y segunda aplicación se precipita en los poros pequeños provocando contactos grano a grano reforzados, mientras que el gel de aplicaciones posteriores se precipita en los poros más gruesos, donde solo se llena el espacio vacío, pero no se gana fuerza. De manera entonces que existe una reducción significativa de la capacidad de absorción de la piedra tras la primera aplicación, posiblemente debido a los cambios en el espacio poroso inducidos por esta primera aplicación, limitando así el efecto consolidante en ensayos sucesivos. Entonces, dado que las primeras pinceladas juegan un papel decisivo en el resultado final, y este papel decae rápidamente para la segunda y sucesivas aplicaciones, sería de esperar que el incremento del intervalo de tiempo entre aplicaciones creara condiciones para que los soportes absorbieran mayores cantidades de productos, son embargo los resultados obtenidos no indican un aumento significativo de la capacidad de absorción, lo que confirma la imposibilidad de aplicar en una segunda prueba una cantidad similar a la consumida en la primera aplicación. En el caso del método por inmersión, el tiempo es relevante en todos los litotipos y muestran que 3 h son suficientes para introducir una cantidad de producto muy significativa en las piedras más porosas si se compara con la cantidad absorbida en el período de inmersión más largo. Se sabe que el procedimiento de aplicación influye en el rendimiento de la consolidación y muchos investigadores han elegido la aplicación por brocha por su mayor proximidad a la práctica real, sin embargo, normalmente no se proporcionan indicaciones precisas en cuanto a los detalles de la aplicación. Como resultado de la investigación, quedó claro que pueden ocurrir diferencias relevantes entre la cantidad aplicada y la cantidad absorbida, hecho que puede ser significativo a la hora de prescribir un tratamiento en la práctica. Los resultados muestran que ligeras diferencias en el procedimiento de tratamiento influyen en la homogeneidad y la amplitud de la acción de consolidación [35, 58]

Como se ha observado en esta revisión bibliográfica, durante la práctica de la conservación, los consolidantes se suelen aplicar sobre la superficie de la piedra con brocha. Sin embargo, las aplicaciones por aspersión o por contacto directo de larga duración son alternativas interesantes, de forma tal que, diversos investigadores han estudiado a nivel laboratorio una amplia variedad de protocolos de aplicación de consolidantes de distinta naturaleza para llevar a cabo procesos de conservación de materiales pétreos.

Hasta el momento son pocos los estudios que han prestado especial atención a la importancia que los métodos de aplicación pueden tener sobre la realización de los tratamientos de consolidación, aunque

algunos investigadores hayan advertido ya de la influencia de las condiciones de aplicación sobre la acción de consolidación así como de su dependencia de las características de la piedra.

Con base en lo descrito, en este proyecto de investigación se realizarán actividades que determinen principalmente el grado de consolidación e hidrofugación de los sistemas híbridos THEOS-Qui y MeTHEOS-Qui sobre las distintas muestras de bienes arqueológicos objeto de estudio, sobre todo a través del análisis comparativo de dos métodos de aplicación elegidos. Se evaluará la eficacia de los tratamientos al ser depositados mediante el método por brocha, por ser uno de los más tradicionales, pero también se estudiará el método por aspersión, para comparar ambas metodologías y analizar las ventajas o desventajas que pudieran tener uno u otro método sobre los materiales pétreos.

2. JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

Justificación

Desde hace algunos años y en la actualidad, es muy común encontrar en la bibliografía temáticas sobre la revisión, investigación y desarrollo de formulaciones consolidantes e hidrofugantes empleadas en el área de la conservación arquitectónica, que tienen como objetivos principales mejorar la compatibilidad con sustratos de naturaleza tanto silícea como calcárea, así como evaluar la eficacia cuando son aplicados para tratar dichos materiales pétreos.

Deben tomarse también en cuenta los antecedentes publicados por el Cuerpo Académico de Química y Tecnología del Silicio acerca del estudio de la interacción química entre el quitosano con THEOS y MeTHEOS, confirmando de esta forma la utilidad de estas formulaciones como consolidantes e hidrofugantes de materiales pétreos de naturaleza silícea y calcárea. Además, se sabe que hasta el día de hoy no existe un consolidante a base de alcoxilanos que sea completamente efectivo para materiales calcáreos, pues no solo depende de la naturaleza del material a tratar sino también de la manera en que es aplicado el tratamiento.

Por lo tanto, la presente investigación propone la evaluación de dos métodos de aplicación, brocha y aspersión, a fin de determinar la influencia de la técnica sobre la consolidación e hidrofugación de los materiales pétreos. De esta forma, el trabajo permitirá realizar una comparación entre ambos métodos

con el fin de establecer cuál resulta más apropiado para cada tipo de piedra, resaltando la importancia de la técnica empleada para aplicar los tratamientos conservantes a diferentes tipos de materiales pétreos.

Hipótesis

La aplicación de THEOS-Quitosano (consolidante) y MeTHEOS-Quitosano (hidrofugante) sobre materiales pétreos silíceos y calcáreos a través de dos metodologías diferentes, permitirá identificar cual es la más adecuada, teniendo en cuenta la distinta naturaleza de los materiales. Además, por su forma de aplicación, se espera que el método por aspersión permita una distribución más uniforme en comparación al método tradicional con brocha, proporcionando un mejor grado tanto de consolidación como de hidrofugación sobre los materiales estudiados.

Objetivo General

Evaluar y comparar la eficacia de las formulaciones THEOS-Quitosano y MeTHEOS-Quitosano sobre muestras silíceas y calcáreas, depositadas mediante dos diferentes metodologías: con brocha y por aspersión.

Objetivos Específicos

- 1) Sintetizar los silanos precursores THEOS y MeTHEOS, mediante la modificación de TEOS y MeTEOS con etilenglicol (EG), utilizando la reacción de transesterificación directa (TD).
- 2) Preparar materiales híbridos con los silanos previamente obtenidos y quitosano (Qui), con el fin de obtener formulaciones base agua tanto consolidante (THEOS-Qui) como hidrofugante (MeTHEOS-Qui).
- 3) Aplicar las formulaciones híbridas preparadas mediante dos técnicas seleccionadas, brocha y aspersión, sobre muestras pétreas de materiales silíceos y calcáreos, obtenidas de algunos monumentos históricos y sitio arqueológico del Estado de Guanajuato.

4) Evaluar la compatibilidad entre los híbridos y los materiales areniscos y calcáreos, con ayuda de diversas técnicas de caracterización como microscopía óptica digital, microscopía electrónica de barrido, colorimetría, radiación ultravioleta, pruebas de adherencia, medición de dureza superficial, ensayos mecánicos de compresión, ángulo de contacto estático, absorción de agua, entre otras, con el fin de comparar cual metodología de aplicación es la más eficaz.

3. METODOLOGÍAS

La metodología del proyecto se divide en cuatro partes:

1) Síntesis y caracterización de los silanos precursores THEOS y MeTHEOS, y la preparación de las formulaciones híbridas consolidante e hidrofugante THEOS-Qui y MeTHEOS-Qui, tomando base en las metodologías descritas por integrantes del grupo de investigación en trabajos anteriores.

2) Descripción de la naturaleza de los materiales pétreos a tratar.

3) Aplicación de las formulaciones mediante brocha y aspersión, sobre muestras de materiales constructivos de naturaleza silíceo y calcáreo.

4) Descripción de las técnicas de caracterización para analizar propiedades tanto químicas como físicas de los materiales, antes y después (24 h y 1 mes) de aplicadas las formulaciones.

3.1. *Síntesis y caracterización de los silanos tetrakis(2-hidroxietoxi)silano (THEOS) y tris(2-hidroxietoxi)metilsilano (MeTHEOS)*

La síntesis de los silanos precursores THEOS y MeTHEOS fue realizada siguiendo el procedimiento descrito por Ileana Bravo en su tesis de maestría [6], quien a su vez siguió el método de Mehrotra [22] con modificaciones realizadas por Hoffman y colaboradores [24] a partir de la reacción de Transesterificación Directa (TD). Es importante mencionar que esta metodología se encuentra bien estudiada y reportada por el grupo de investigación.

Con el fin de evitar el ingreso de aire o humedad en el material de vidrio, se secó en un horno de calentamiento a 150 °C durante al menos 12 horas, previo a su utilización. Todos los compuestos de partida y los disolventes fueron adquiridos de Sigma Aldrich y utilizados sin purificación



adicional, excepto el etilenglicol que se secó con CaH_2 y se destiló antes de su uso.

El sistema de reacción se conforma de un matraz balón fondo redondo de dos bocas inmerso en un baño de aceite, colocado sobre una parrilla con agitación magnética constante. Una de las bocas se conecta a un sistema de destilación formado por una columna fraccionadora Vigreux unida a un condensador simple mediante un conector a 45° . A su vez, el condensador se une al matraz colector de destilado mediante un conector a 90° con una salida lateral conectada a la línea Schlenk para realizar vacío e introducir nitrógeno gas. La otra boca del matraz de reacción se usa para la adición de los reactivos. La reacción requiere atmosfera inerte, por lo que previo a la adición de los reactivos se realizan tres ciclos de vacío para la remoción efectiva de aire, para luego dar ingreso al N_2 .

THEOS se sintetizó bajo condiciones controladas y a 140°C . Por cada equivalente de TEOS se usaron 4 equivalentes de EG (se intercambia cada resto de etóxido de la molécula de TEOS, por EG), y se produce un equivalente de THEOS y 4 equivalentes de EtOH (Figura 9). MeTHEOS se sintetizó mediante el mismo procedimiento pero utilizando MeTEOS como precursor, una temperatura de 125°C , y 3 equivalentes de EG (Figura 10) [6].

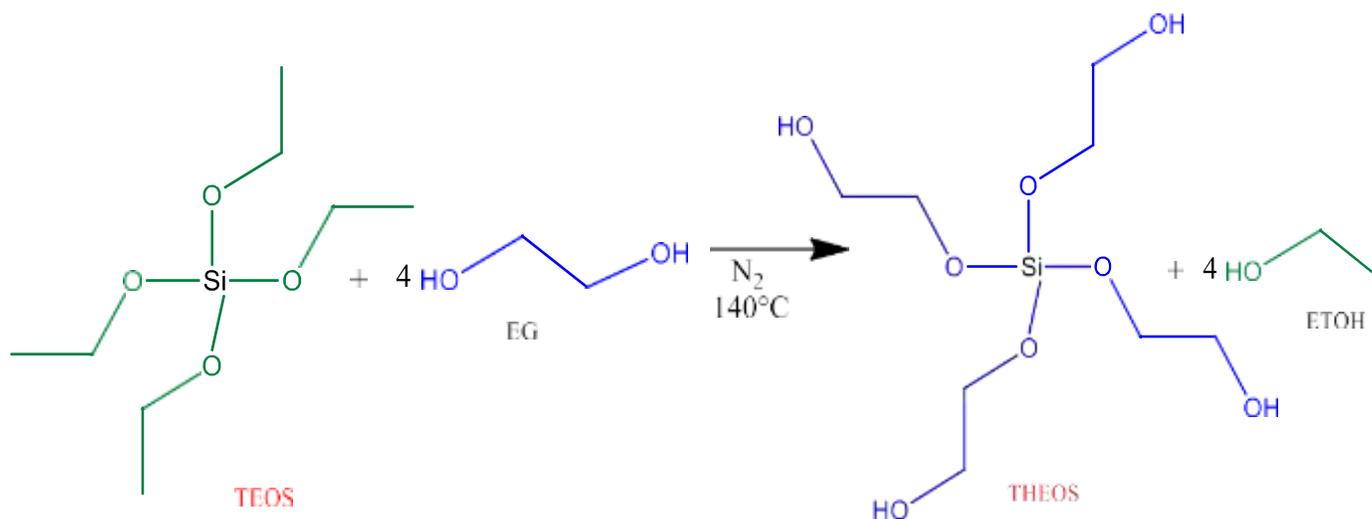


Figura 9. Reacción general para la síntesis de THEOS por TD

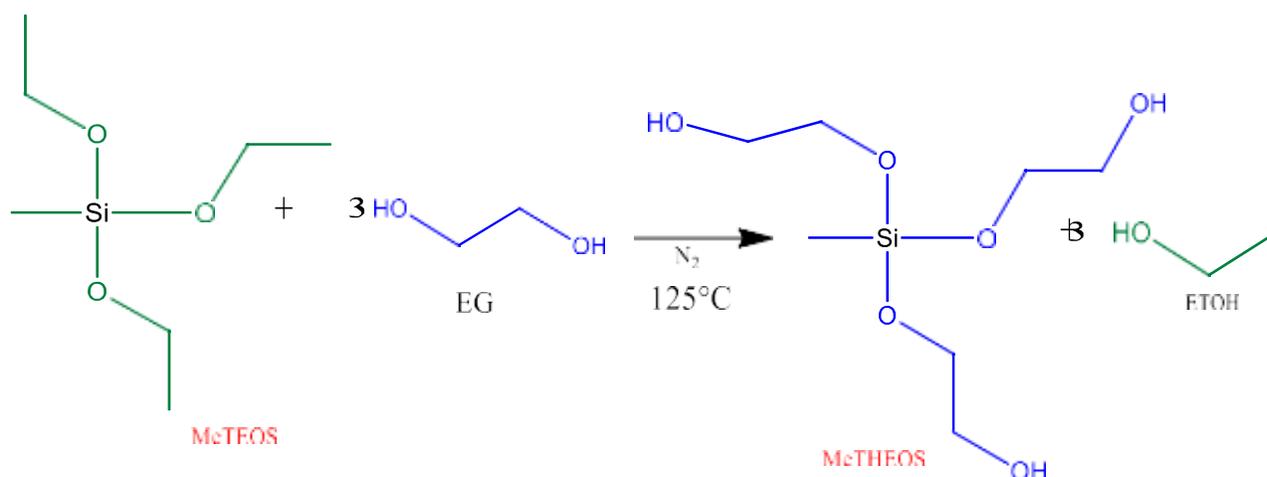


Figura 10. Reacción general para la síntesis de MeTHEOS por TD.

La Figura 11 muestra el esquema correspondiente al procedimiento para la obtención de THEOS. Se añadieron al matraz de reacción 3.16 mL de EG destilado (3.57 g, 0.0576 moles) y se agitó por 30 minutos. Posterior a ello, se adicionaron 3.21 mL de TEOS (3 g, 0.0144 moles) gota a gota. La temperatura para la reacción debe ser de 140 °C y mantenerse durante todo el proceso, lo que se logró cubriendo el matraz de reacción y la columna Vigreux con aislante de fibra de vidrio y papel aluminio. Se considera como inicio de reacción cuando cae la primera gota de destilado (EtOH) en el matraz colector, a partir de ello, el tiempo para la reacción es de 15 horas. Toda vez finalizado el proceso, se retira el matraz colector con el EtOH, mientras que el matraz de reacción con el producto THEOS se conecta a la línea de vacío durante 4-6 horas, para remover la mayor cantidad de EtOH residual.

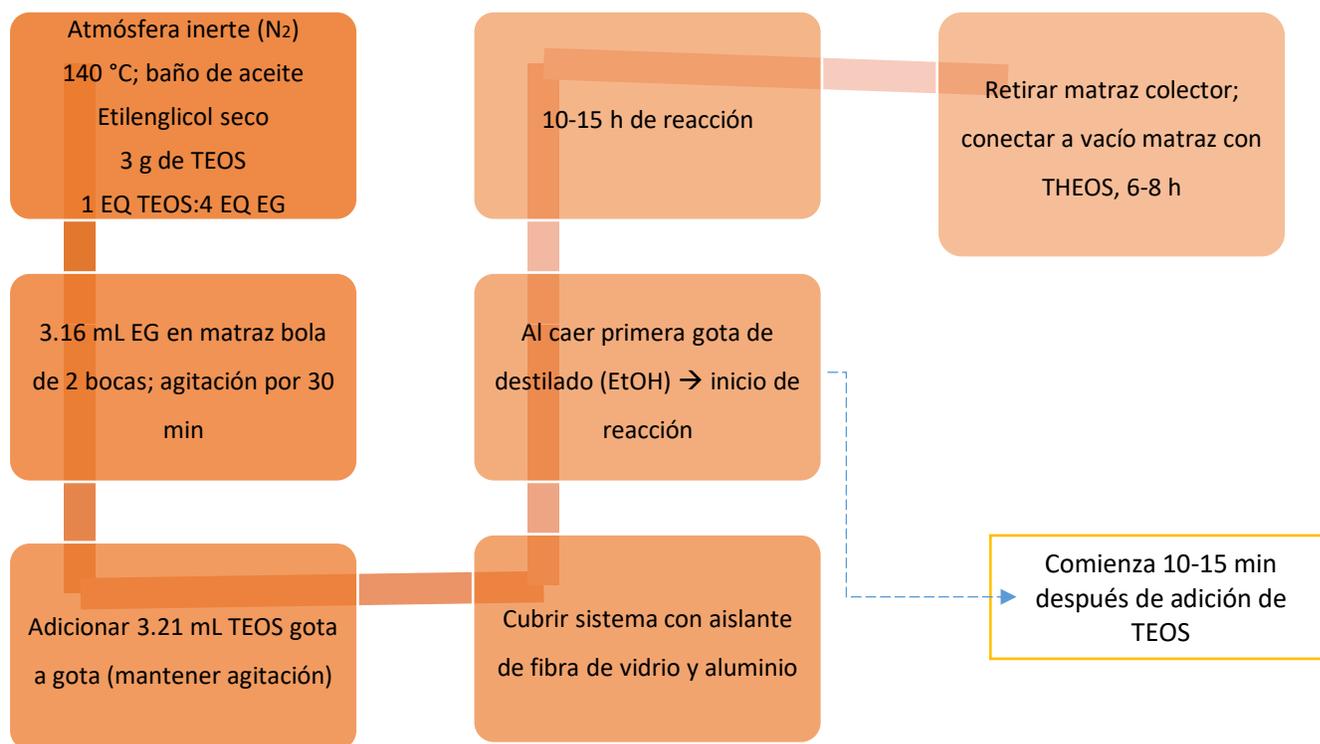


Figura 11. Esquema del proceso de síntesis para THEOS por TD.

La Figura 12 muestra el esquema correspondiente al procedimiento para la obtención de MeTHEOS. Se añadieron al matraz de reacción 2.76 mL de EG destilado (3.13 g, 0.0505 moles) y se agitó por 30 minutos. Luego se adicionaron 3.35 mL de MeTEOS (3 g, 0.0168 moles) gota a gota. La temperatura en este caso debe ser de 125 °C y mantenerse constante durante la reacción, por lo que se utilizó el mismo sistema que para la síntesis de THEOS. Toda vez que cae la primera gota de destilado (EtOH) en el matraz colector, el tiempo de reacción es de 10 horas. Al término de la reacción se retira el matraz colector con el EtOH, mientras que el matraz de reacción con el producto MeTHEOS se conecta a la línea de vacío durante 4-6 horas, para remover la mayor cantidad de EtOH residual.

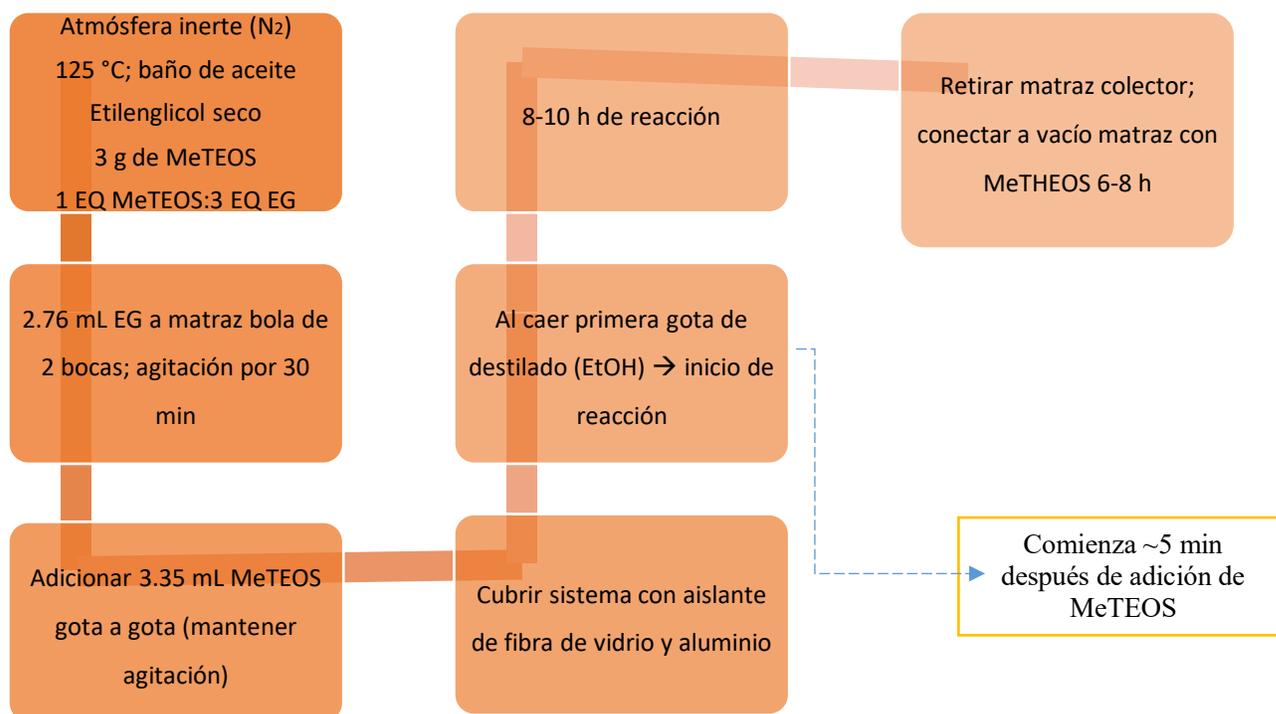


Figura 12. Esquema del proceso de síntesis para MeTHEOS por TD.

Posterior a la síntesis se llevó a cabo la caracterización de los productos THEOS y MeTHEOS mediante espectroscopia FTIR y RMN de líquidos de ^1H y ^{29}Si . Los espectros de RMN se realizaron en un Espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear Bruker Ultrashield de 500 MHz con consola Avance III HD. Para los espectros de ^{29}Si y ^1H se utilizó como referencia hexametildisiloxano (desplazamiento químico a 6.54 ppm y 0.06 ppm, respectivamente en $\text{DMSO-}d_6$). El desplazamiento químico se reporta en ppm (δ). Para ^{29}Si se realizaron secuencias con desacoplamiento de ^1H predeterminadas por el equipo. Para los experimentos de ^1H se usó la secuencia zg30. El tiempo de relajación (D_1) fue de 1 s, con 2 scans ficticios (DS) y 16 scans totales (NS). El tiempo de adquisición (AQ) fue de 3.28 s. Para los experimentos de ^{29}Si se usó la secuencia zgig, utilizando un pulso de 90° . El tiempo de relajación (D_1) fue de 6 s, con 4 scans ficticios (DS), y un mínimo de 1536 hasta 6349 scans totales (NS). El tiempo de adquisición (AQ) fue de 0.83 s. Todas las determinaciones se realizaron a temperatura ambiente.

Los experimentos de RMN de ^1H permitieron cuantificar el número de protones presentes en la estructura de los silanos sintetizados, mientras que la secuencia de ^{29}Si proporcionó información acerca de las especies químicas obtenidas durante la síntesis. A través de ambas secuencias fue posible corroborar la reproducibilidad de las reacciones.

Por otra parte, con la finalidad de identificar las vibraciones moleculares y asociarlas a los principales grupos funcionales de los silanos, se obtuvieron espectros de infrarrojo utilizando un Espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier marca Perkin Elmer FTIR 1600, acoplado a un accesorio para ATR. Se reportan los desplazamientos de número de onda en cm^{-1} . El equipo es controlado por el software Spectrum 100. Durante el análisis, las muestras estuvieron en contacto con la punta de diamante de $100\ \mu\text{m}$ de diámetro del accesorio ATR. La obtención de los espectros se realiza a 16 scans, con una resolución de $4\ \text{cm}^{-1}$, en el intervalo de frecuencia de 4000 a $650\ \text{cm}^{-1}$. Para cada espectro obtenido, se restó el efecto de fondo del aire (background).

3.2. Preparación de formulaciones consolidante (THEOS-Qui) e hidrofugante (MeTHEOS-Qui)

Para la preparación de las formulaciones híbridas consolidante e hidrofugante (Figura 13) se siguió lo reportado por Ileana Bravo en su tesis de maestría [6]. A temperatura ambiente se añadieron en un vial 10 mL de una solución acuosa de quitosano al 0.5% preparada en una solución de ácido acético al 1%. Posteriormente se añadieron 0.5 g de THEOS o MeTHEOS. La agitación magnética se mantuvo en todo momento hasta la completa disolución de los reactivos. En la preparación de las formulaciones se utilizó quitosano comercial adquirido de Sigma Aldrich con un grado de desacetilación del 72%. Las formulaciones una vez preparadas se almacenaron en viales de vidrio bajo atmósfera de nitrógeno hasta su aplicación en los materiales pétreos. En la figura 14 se muestra la reacción general para la preparación de los híbridos THEOS-Qui (consolidante) y MeTHEOS-Qui (hidrofugante), propuestos para la conservación de materiales pétreos.



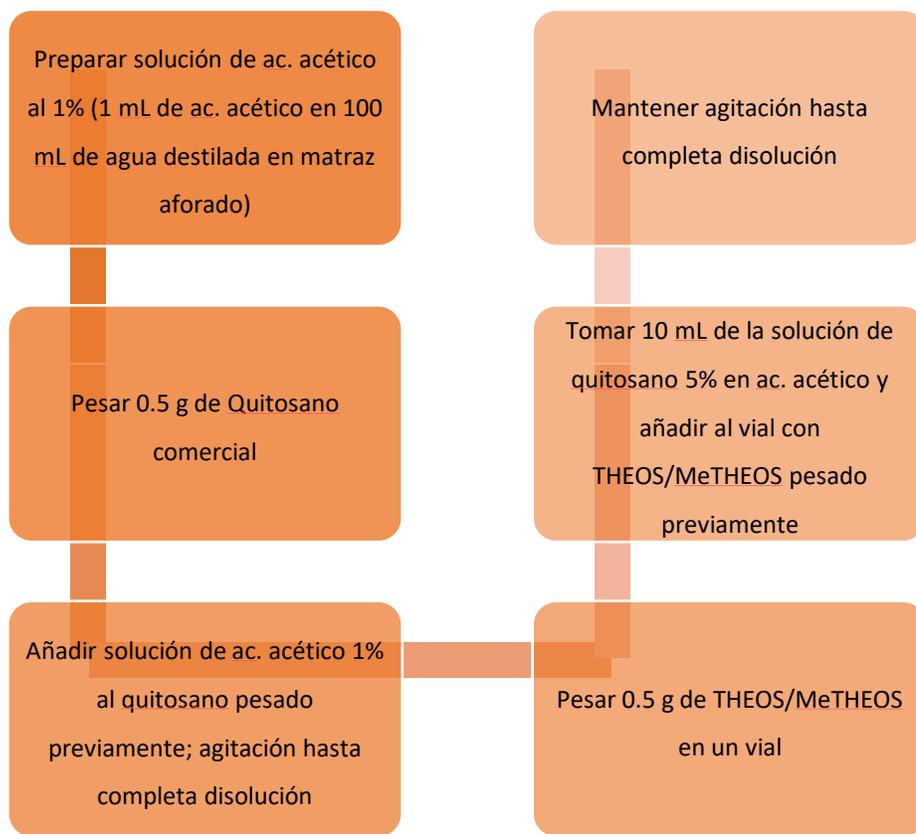


Figura 13. Esquema para la preparación de formulaciones THEOS-Qui y MeTHEOS-Qui.

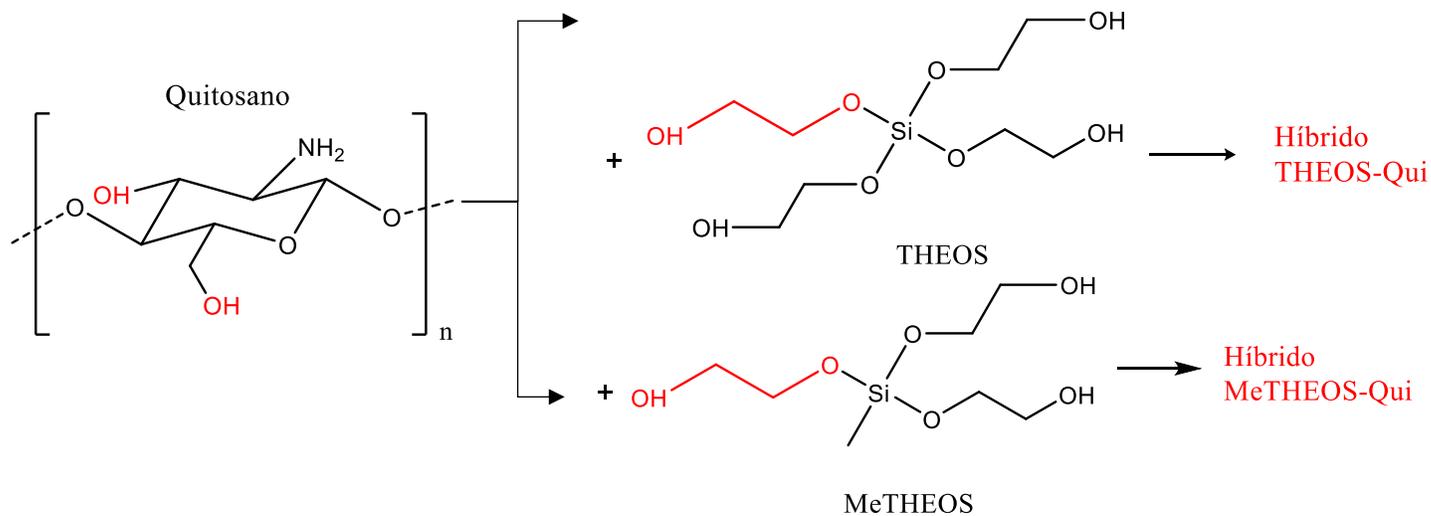


Figura 14. Reacción general para la preparación de los híbridos THEOS-Qui y MeTHEOS-Qui.

3.3. *Naturaleza de los materiales a tratar*

Las muestras elegidas para los tratamientos de consolidación e hidrofugación fueron seleccionadas y recolectadas para estudios de conservación realizados hace algunos años, incluido el trabajo de tesis de Ileana Bravo. Dichas muestras consisten en materiales de naturaleza silícea y calcárea. En el desarrollo de este trabajo las muestras de naturaleza calcárea se identifican como Caliche (Ca), siendo CaCO_3 el principal componente de este material constructivo que se encuentra en el sitio arqueológico “Cerro de Los Remedios”, ubicado en Comonfort, Guanajuato (Figura 15a). Por lo tanto, las muestras calcáreas provinieron del basamento principal de una de las estructuras constructivas de este sitio. Las piedras de naturaleza silícea (canteras), consisten principalmente de silicatos y provinieron de dos monumentos históricos de la ciudad de Guanajuato; las de cantera gris, del Templo de la Compañía de Jesús u Oratorio de San Felipe Neri (Figura 15b) y las muestras de cantera rosa, del monumento al General Sóstenes Rocha (Figura 15c). Estas se identifican como C y S, respectivamente.

Para mayor información respecto a la caracterización detallada de estos materiales, consultar tesis de Ileana Bravo [6].

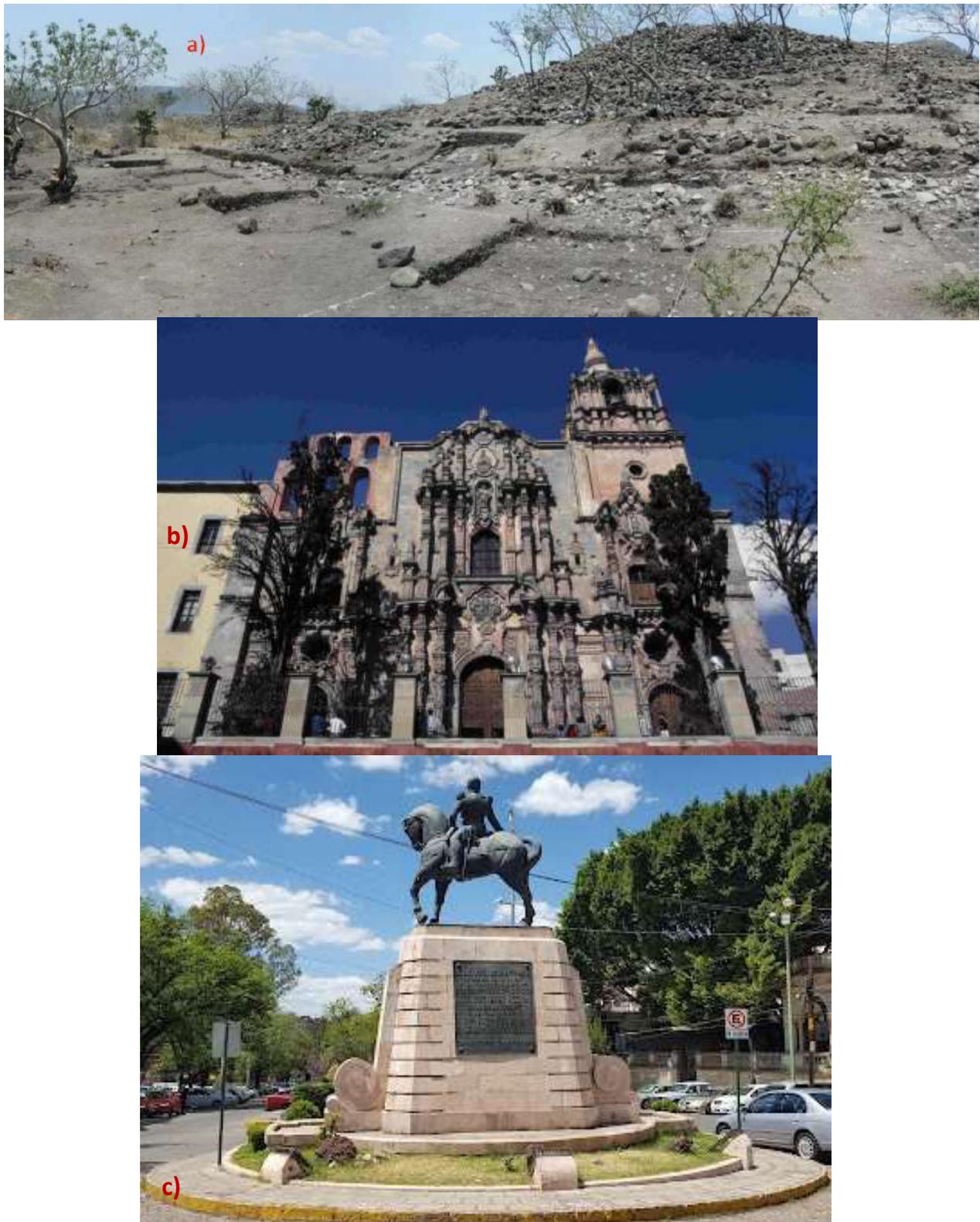


Figura 15. a) Sitio Arqueológico “Cerro de los Remedios” en Comonfort, Guanajuato; b) Templo de la Compañía de Jesús; c) Monumento al General Sóstenes Rocha.

3.4. *Técnicas de aplicación: brocha y aspersión*

- Las metodologías descritas a continuación se llevaron a cabo para aplicar tanto consolidante como hidrofugante a los materiales pétreos.

Las muestras de los materiales pétreos (canteras rosa y gris, y caliche) se cortaron en forma de probetas cúbicas de 5 cm, se lavaron con agua destilada y se secaron, primero al aire libre y luego en una estufa para eliminar cualquier traza de humedad que pudiera estar presente. Posterior a ello, fueron tratadas para fines de consolidación o tratamiento hidrofóbico con las formulaciones preparadas THEOS-Qui y MeTHEOS-Qui, respectivamente. La aplicación de las formulaciones se llevó a cabo en todas las caras del material empleando dos de los métodos más usados en la literatura para fines de consolidación (sección 1.1.5), los cuales consistieron en utilizar una brocha y un aerógrafo (método por aspersión) buscando cubrir toda la superficie de las caras de manera uniforme. El uso de las dos diferentes técnicas tiene la finalidad de comparar la eficiencia de la aplicación en términos de rendimiento de la formulación, y la eficacia del tratamiento y del método de aplicación sobre los materiales pétreos de las dos naturalezas. Las muestras fueron separadas en series diferentes para tratar unas probetas con el consolidante usando la brocha o el aerógrafo, y en otras probetas aplicar el hidrofugante de igual forma con la brocha o el aerógrafo.

Para el método con brocha se usó un pincel mediano (Figura 16 a). El procedimiento consistió en sumergir el pincel en el vial que contenía la formulación, y efectuar “pinceladas” sobre cada una de las caras de la probeta, siempre en la misma dirección, tratando de hacerlo primero de forma vertical y luego horizontal, para así poder cubrir toda la superficie.

Para el método por aspersión se usó un aerógrafo pequeño marca Kkmoon modelo T100K-1, con una punta de 0.3 mm (Figura 16 b). El procedimiento consistió en verter formulación del vial al vaso de alimentación del aerógrafo, luego disparar a presión sobre la cara de la probeta a tratar. Igualmente tratando de hacerlo de forma vertical y luego horizontal con la finalidad de no dejar superficie sin cubrir (ejemplos de la aplicación en Figura 16 c).

- Para ambos métodos se realizaron tres aplicaciones, dejando un breve espacio de tiempo entre cada aplicación (cuando la superficie se observó seca, se continuó con la siguiente aplicación).

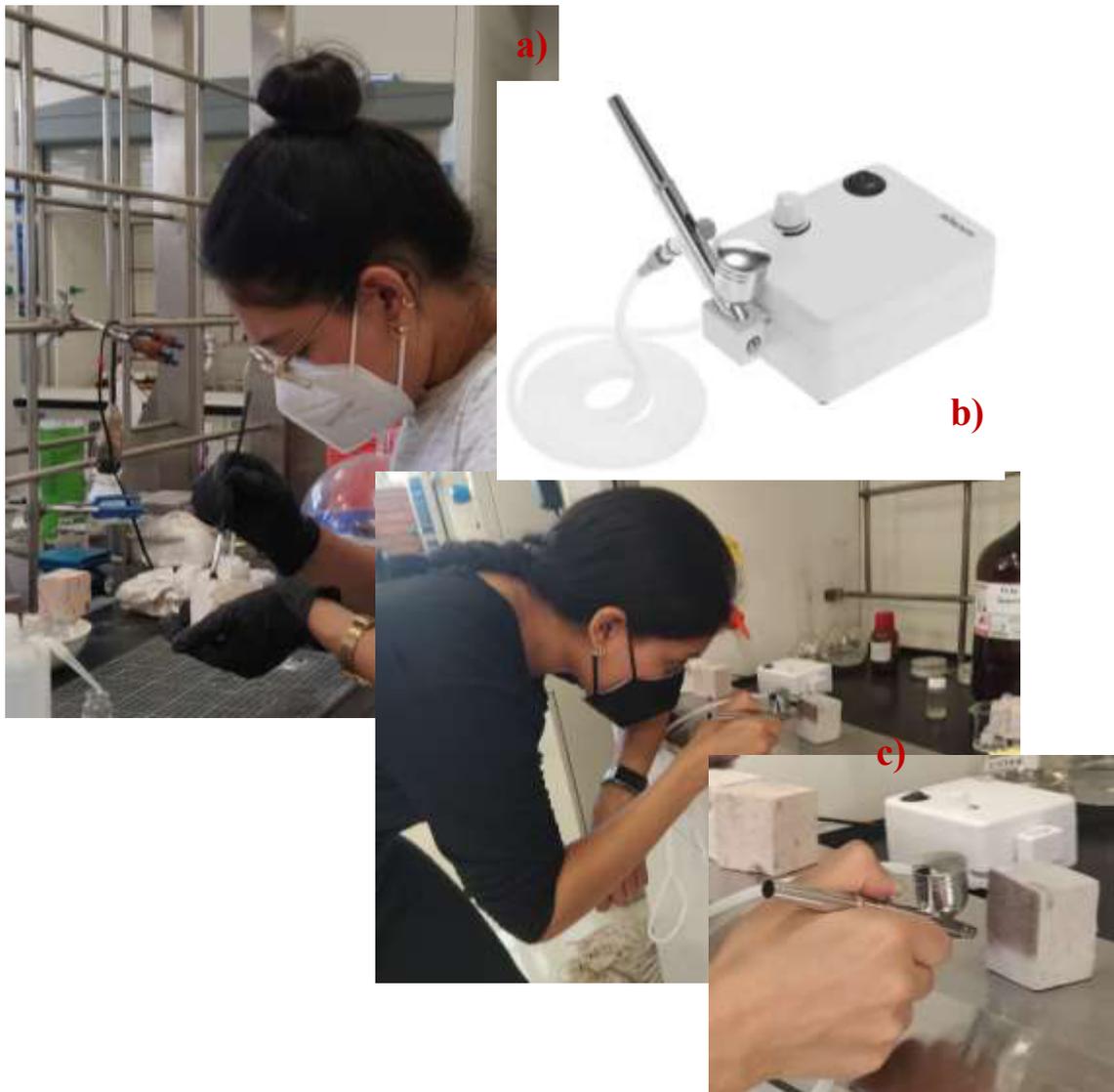


Figura 16. Aplicación de las formulaciones THEOS-Qui y MeTHEOS-Qui sobre las probetas de los materiales pétreos. a) Aplicación con brocha; b) Aerógrafo Kkmoon T100K-1; c) Aplicación con aerógrafo.

Finalmente, las muestras tratadas se envolvieron en bolsas negras de polietileno y se colocaron en un desecador (Figura 17), con el fin de evitar la posible evaporación de la formulación y la contaminación de las probetas, favoreciendo así que el proceso de consolidación o el tratamiento hidrofóbico se efectuaran adecuadamente. Las muestras se dejaron envueltas por un periodo aproximado de 1 mes, con la finalidad de dar tiempo al proceso de condensación entre el consolidante

y la piedra. Transcurrido este tiempo se procede a la caracterización de los materiales para evaluar la efectividad del tratamiento.

- Antes de los tratamientos, entre cada aplicación y al finalizar el proceso, las muestras se pesaron en una balanza para cuantificar la cantidad de producto utilizada para cada método y en cada tipo de material pétreo. También se pesaron transcurrido el mes de haber sido tratadas, para determinar la cantidad de producto absorbido por las muestras por diferencia de peso.
- Las muestras se caracterizaron antes de la aplicación de formulaciones, 24 h después del tratamiento, y finalmente transcurrido un mes de esta.



Figura 17. Serie de muestras de cantera gris, rosa y caliche envueltas en bolsas negras después de aplicarles el híbrido hidrofugante MeTHEOS-Qui.

3.5. Caracterización de las muestras antes y después del tratamiento consolidante/hidrofugante

- Las técnicas descritas a continuación se llevaron a cabo para caracterizar materiales tanto consolidados como hidrofugados.

Se trabajó en la caracterización de las muestras antes y después del tratamiento de consolidación o tratamiento hidrofugante, de manera que fuera posible comparar la eficacia de dichos tratamientos, así como los dos métodos de aplicación.

Para la caracterización es importante tener en cuenta las características con las que deben contar un consolidante y un hidrofugante, principalmente cuando entran en interacción con los materiales pétreos a tratar.

- Consolidante:

- ✓ No modificar el color ni el aspecto de la piedra
- ✓ Buena distribución, adherencia y penetración en el material
- ✓ Mejorar la cohesión entre los granos de la piedra
- ✓ Mejorar las propiedades mecánicas

- Hidrofugante:

- ✓ No modificar el color ni el aspecto de la piedra
- ✓ Buena distribución y adherencia sobre el material
- ✓ Evitar la pérdida de cohesión entre los granos de la piedra
- ✓ No disminuir las propiedades mecánicas
- ✓ Formación de película con propiedades hidrófobas
- ✓ Reducción del tamaño de poro

Como se ha mencionado, una característica importante de un consolidante debe ser su capacidad para restaurar las propiedades físicas de la piedra desgastada, sin efectos secundarios potenciales. Esto es particularmente importante en términos de compatibilidad con el sustrato, lo cual comprende aspectos como la afinidad química y el impacto en los parámetros físicos relevantes para identificar y cuantificar daños potenciales causados por el tratamiento.



Para evaluar la eficacia de un tratamiento se deben analizar diversas propiedades físicas y químicas del material pétreo antes y después de ser tratado. Entre las más importantes se encuentran las propiedades mecánicas de las piedras; comúnmente se emplean técnicas que incluyen ensayos de resistencia a la tracción, que son indicadores de defectos microestructurales y por lo tanto, aptos para describir de manera eficaz la acción que ejerce el consolidante sobre la muestra pétreo. Otra vía para estudiar la compatibilidad se refiere a técnicas de microscopía, como microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés *Scanning Electron Microscopy*). En términos de tratamiento hidrofóbico, propiedades físicas que se estudian con frecuencia son las relacionadas con la porosidad y la humedad, como la permeabilidad al agua y medidas para el ángulo de contacto. La compatibilidad también comprende aspectos visuales de una piedra; se utilizan técnicas para cuantificar los cambios de color y/o brillo inducidos por un tratamiento; debe tenerse en cuenta que este tipo de cambios pueden retroceder en el tiempo, reduciendo o eliminando así su impacto negativo [59].

Para la evaluación de los aspectos visuales, las técnicas de imagen que se llevaron a cabo corresponden a toma de fotografías, microscopía óptica (MO), SEM y colorimetría, a fin de evaluar principalmente el aspecto estético de las muestras. La toma de fotografías, MO y colorimetría se realizaron antes y después de los tratamientos consolidante e hidrofugante. SEM se llevó a cabo únicamente después de la aplicación de los tratamientos.

Referente a la evaluación de la distribución y la adherencia de las formulaciones en los materiales pétreos, se utilizaron las imágenes de radiación de luz UV y la prueba de adherencia 3M. Esta última se realizó antes y después de los tratamientos consolidante e hidrofugante. Las fotografías de luz UV se obtuvieron únicamente en las muestras consolidadas.

Las pruebas relacionadas con la cohesión y las propiedades mecánicas del material pétreo consistieron en dureza superficial (tipo Shore) y ensayos mecánicos de compresión; ambas se realizaron antes y después de los tratamientos consolidante e hidrofugante.

Finalmente, cuando se habla de un tratamiento hidrofugante, se busca una modificación importante: que los materiales pétreos adquieran propiedades hidrófobas en su superficie, por lo tanto la evaluación debe centrarse en este cambio. Las pruebas realizadas fueron absorción de agua (probeta/tubo de Karsten) y ángulo de contacto estático, θ . Estas técnicas fueron realizadas solo para las muestras hidrofugadas después del tratamiento.



Se describen a continuación cada una de las técnicas seleccionadas.

3.5.1. Aspecto

Como ya se ha mencionado, la compatibilidad de un consolidante o hidrofugante también comprende aspectos visuales de una piedra, ya que permite observar de forma inicial y superficial, una aproximación a cambios que pudieran haber ocurrido o estar ocurriendo en el material pétreo. Estos cambios, que pueden ser positivos o negativos, permiten elucidar si la formulación es apta para determinado material, o que método de aplicación es más apropiado. Además, este tipo de técnicas resultan un buen complemento para las técnicas de caracterización más profundas. Se eligieron entonces algunas técnicas de imagen para la evaluación de dichos aspectos (toma de fotografías, MO, SEM y colorimetría).

3.5.1.1. Fotografías

La toma de las fotografías se llevó a cabo con la cámara digital de un teléfono inteligente marca Xiaomi modelo Mi A3, a una distancia focal de 5 mm, colocando las muestras sobre una superficie firme. Se realizaron varias tomas para luego seleccionar las fotos más útiles.

Esta técnica no revela gran información sobre la eficacia de los tratamientos o de las técnicas de aplicación, sin embargo, como ya se mencionó, arroja una primera aproximación sobre si existen cambios o no a simple vista, en las muestras pétreas tratadas.

3.5.1.2. Microscopía óptica

Al examinar materiales pétreos para determinar las condiciones de su superficie, es importante analizarlos a diferentes magnificaciones, las cuales dependerán del tipo de sustrato y de lo que se busca observar o determinar. Para ello, los microscopios digitales resultan muy útiles; se han desarrollado



microscopios digitales portátiles con buen rango de magnificación. El microscopio digital es una variación del microscopio óptico tradicional, usa lentes pero funciona como una cámara digital que envía la imagen a un monitor mediante un software. La imagen digital se obtiene combinando la microscopía óptica con la tecnología digital del procesamiento que se puede ver en la pantalla de la computadora o de un teléfono inteligente [60].

Para las imágenes de MO se empleó un microscopio digital portátil marca HEEDU modelo 1600X, con 8 luces LED regulables, un cabezal monocular y zoom digital (Figura 18). Primero se conectó el microscopio a un teléfono inteligente marca Xiaomi modelo Mi A3, posteriormente se realizó un mapeo sobre las muestras (probetas), para luego elegir diferentes puntos y proceder a la toma de las fotografías; finalmente se seleccionaron las que pudieran aportar mayor información sobre algún posible cambio en los materiales pétreos tratados. Se trataron de obtener micrografías en los mismos puntos de las probetas, antes y después de los tratamientos, de manera que pudieran ser comparables.



Figura 18. Microscopio digital portátil HEEDU 1600X empleado para la MO.

3.5.1.3. *Microscopía Electrónica de Barrido*

La Microscopía electrónica de barrido permite el análisis superficial de las muestras pétreas, proporcionando información sobre las características del material tratado o sin tratar. El uso de esta técnica en la caracterización de los materiales permite un mejor análisis y por lo tanto una mayor comprensión de los mismos, contrarrestando las limitaciones de los microscopios de luz polarizada, ya que utiliza radiaciones diferentes a la luz visible para formar la imagen, permitiendo mayores magnificaciones.

El microscopio electrónico de barrido (Figura 19) emite un haz electrónico de alta energía que atraviesa la columna e incide sobre la muestra, donde un generador de barrido realiza un desplazamiento del haz de punto a punto (scanning), barriendo la superficie a observar. Como resultado de esta interacción entre los electrones incidentes con los átomos que componen la muestra, se generan señales que son captadas por detectores correspondientes a cada una de ellas. Los electrones secundarios de baja energía (<50 eV) emitidos desde la superficie de la muestra, también son utilizados para generar un tipo de imagen. Para materiales poco conductores o no conductores, es necesario recubrir con una pequeña capa de oro que facilite la emisión de electrones. La generación de la imagen observable en el microscopio electrónico de barrido es distinta a la observable en el microscopio de luz polarizada. SEM no forma una imagen real del objeto, sino que construye una imagen virtual a partir de alguna de las señales emitidas por la muestra, ya que esta es visualizada en un tubo de rayos catódicos donde bobinas de deflexión están sincronizadas con el barrido del haz de electrones en el microscopio, de manera que modulando la intensidad del haz del tubo de rayos, se obtiene un registro de punto a punto en la pantalla, generando una imagen electrónica y finalmente visualizada en un monitor [61].

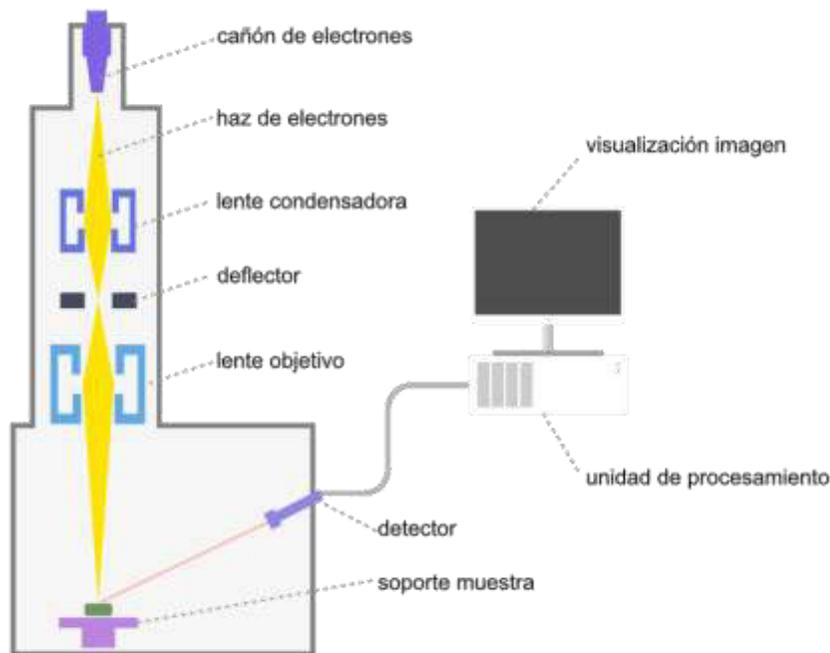


Figura 19. Esquematación de un microscopio electrónico de barrido. Tomado de [61].

Para los análisis SEM se usó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo EVO15-HD ZEISS (Figura 20), perteneciente al Laboratorio Nacional de Caracterización de Propiedades Fisicoquímicas y Estructura Molecular de la Universidad de Guanajuato, Campus Guanajuato, Sede Pueblito de Rocha. Se cortaron muestras pequeñas de las probetas a estudiar, luego se montaron sobre los soportes (pines) utilizando una cinta de carbono de doble cara, finalmente se recubrieron con oro para llevarse a analizar en el equipo. Las micrografías se obtuvieron en condiciones de alto de vacío y utilizando electrones secundarios. Se eligieron micrografías de 100, 400 y 10 000 aumentos.

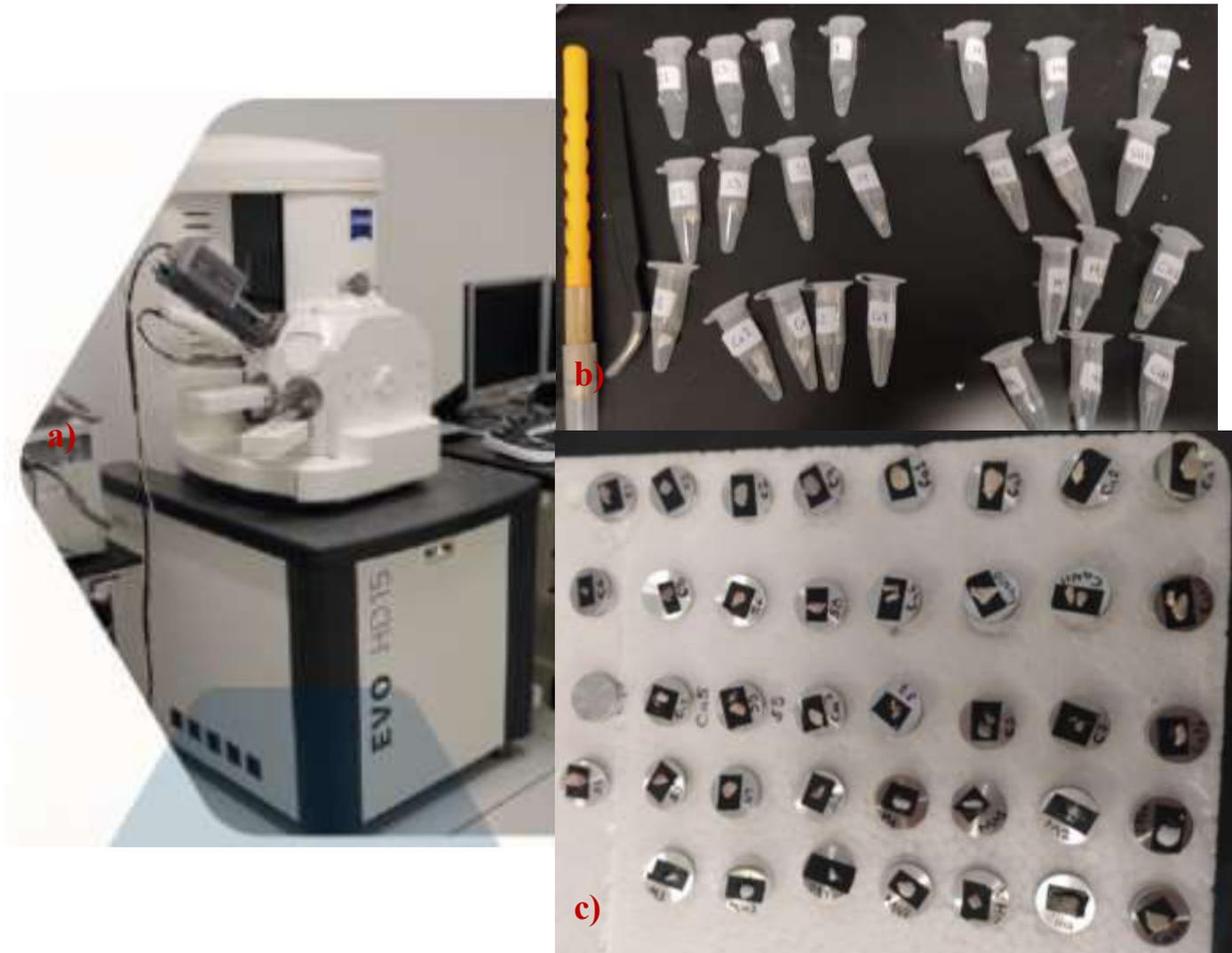


Figura 20. a) Microscopio electrónico de barrido EVO15-HD ZEISS empleado para el análisis SEM; b) Muestras cortadas antes de montar en soportes; c) Muestras montadas sobre los soportes.

3.5.1.4. *Colorimetría*

La colorimetría estudia la medida de los colores y desarrolla métodos para la cuantificación de la percepción del color. Los métodos colorimétricos no solo son importantes para monitorear los cambios de color por razones estéticas, sino también para comprender la meteorización, ya que las alteraciones en

el color pueden indicar cambios químicos. Los estudios colorimétricos en el área de la conservación se han utilizado por muchos años, y en la actualidad se han convertido en estándar para muchos estudios sobre el deterioro de piedras. Algunas de las desventajas del método son la dificultad de volver a medir exactamente en el mismo lugar y que los cambios de temperatura y humedad pueden influir en el resultado [62].

El color es un factor clave en la evaluación de la eficacia y calidad de un tratamiento conservante, así como del método de aplicación usado, ya que se pueden llegar a producir ligeros cambios de color en el material pétreo, sobre todo inmediatamente después de haber aplicado alguna formulación. Aunque se busca que no ocurran estos cambios, ligeras diferencias son esperables, pero pueden llegar a desaparecer con el paso del tiempo. Existen además valores límite permisibles para estos cambios en la coloración de materiales pétreos tratados frente a los no tratados.

Para las mediciones de color se emplean los colorímetros, los cuales miden la emisión de luz utilizando receptores de rojo, verde y azul; miden los parámetros de color en áreas redondeadas y pequeñas, dando como resultado valores numéricos aislados en las diferentes notaciones de color. Para definir y mostrar dichos resultados es necesario seleccionar un espacio de color, representación matemática de un conjunto de colores. Los tres espacios de color más comunes son: RGB (usado para televisión, pantallas de computadora, escáneres y cámaras digitales), CMYK (usado para la industria gráfica) y CIELAB (utilizado en colorímetros de laboratorio). Para las mediciones y cálculos del cambio de color en los materiales pétreos, se utilizó el análisis en el espacio de color CIELAB (desarrollado por la CIE en 1976), el cual permite identificar mediante coordenadas los cambios de color perceptibles, emulando la respuesta no lineal del ojo humano. Utiliza el principio de colores opuestos en una esfera donde el centro del espacio es acromático [62]. Este espacio de color permite medir los parámetros de luminosidad (L), enrojecimiento (a) y amarillez (b) para cada zona elegida. “L” oscila entre negro = 0 y blanco = 100; un valor negativo de “a” indica verde, mientras que uno positivo indica rojo o púrpura; “b” positivo indica color amarillo y negativo, azul (Figura 21) [63].



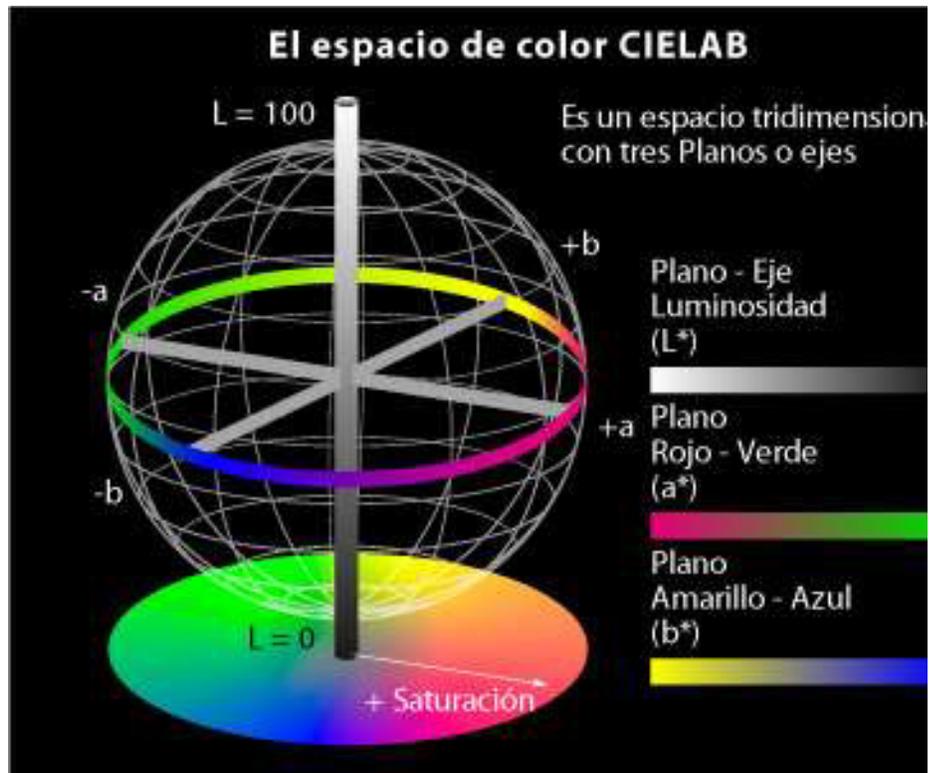


Figura 21. Esquema de colores del espacio CIELAB, que muestra el significado de los valores en los parámetros de color L, b y a obtenidos con el colorímetro.

Las diferencias de color se expresan como [62, 64]:

$$\Delta E_{L^*a^*b^*} = \sqrt{(L_f - L_i)^2 + (a_f - a_i)^2 + (b_f - b_i)^2}$$

Siendo:

ΔE = cambio de color

L_i y L_f = luminosidad inicial y final, respectivamente

a_i y a_f = enrojecimiento inicial y final, respectivamente

b_i y b_f = amarillez inicial y final, respectivamente

La colorimetría se midió con un colorímetro digital portátil BELEY WR10QC de 8 mm (Figura 22) que permite medir los parámetros L, a y b para cada zona elegida. Se calibró a una superficie estándar de mosaico blanco. Se eligieron 4 puntos por cada cara de la probeta y se realizaron 3 lecturas por cada punto con ayuda de unas plantillas de acetato para separar en cuadrantes, luego se promediaron las tres medidas de cada parámetro para obtener L, a y b promedios. Las tomas antes y después de los tratamientos (24 h y al mes) se llevaron a cabo en los mismos puntos de las caras de las muestras pétreas.

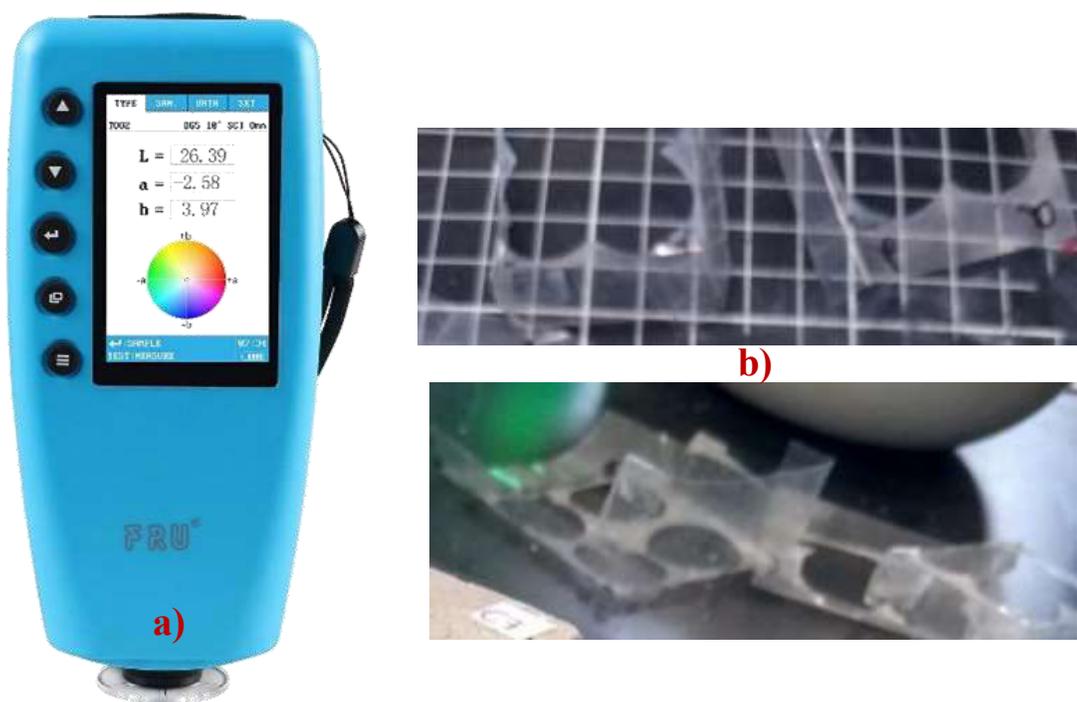


Figura 22. a) Colorímetro digital BELEY WR10QC; b) Plantillas de acetato utilizadas para las mediciones de colorimetría en las probetas.

Es bien sabido que la experiencia del color es subjetiva. En algunas referencias se encuentra que los límites aceptables en las variaciones cromáticas inducidas por los productos aplicados deben encontrarse con un $\Delta E < 2.5$ [57]. En otras se menciona que las variaciones de color ΔE alrededor de 5 se encuentran dentro de un rango considerado aceptable por muchos autores [65] aunque según otros, el ojo humano puede detectar cambios de color de más de 3 [57, 66] o 2.5 unidades [67, 68].

Es importante recordar que este tipo de métodos dependen tanto de la experiencia del restaurador/conservador, como la del espectador [62] y como se mencionó antes, los cambios ocurridos pueden retroceder en el tiempo, reduciendo o eliminando así su impacto negativo [59].

Por lo tanto, analizar el aspecto de los materiales pétreos antes y después de la aplicación de las formulaciones permite visualizar en una primera instancia cuál de ellas es la más adecuada, o aproximar que método de aplicación parece ser más apropiado para cada tipo de piedra.

3.5.2. *Distribución y adherencia*

Para analizar la dispersión del tratamiento consolidante o hidrofugante se utilizaron fotografías obtenidas irradiando luz UV sobre la superficie de los materiales pétreos, mientras que para el análisis de la adherencia se utilizó la prueba de la cinta 3M. Estas pruebas permiten medir la eficacia de los métodos de aplicación de las formulaciones, de manera que es posible comenzar a predecir las propiedades mecánicas que llegarán a tener las muestras.

De igual forma que las técnicas de imagen, también es posible visualizar si la naturaleza de las formulaciones es apta para los materiales pétreos a estudiar.

3.5.2.1. *Radiación Ultravioleta*

Esta técnica se basa en el estudio de la radiación electromagnética de diferentes longitudes de onda o haces de partículas, que es absorbida o emitida por el material. El material irradiado emite algún tipo de radiación que hace que absorba la radiación incidente a ciertas frecuencias o que emita algún tipo de radiación propia. La técnica utiliza longitudes de onda cercanas a las de la luz azul visible, que son ligeramente más cortas. La luz es por lo tanto invisible y puede provocar modificaciones temporales (por absorción, excitación y emisión de energía) en la superficie del objeto iluminado. Los fenómenos pueden ser detectados tanto por el ojo humano (fluorescencia ultravioleta), como por receptores fuera del área visible. Este método no destructivo permite identificar y analizar sustancias en la superficie o unos pocos milímetros de profundidad [62].



En la revisión bibliográfica revisada para este trabajo de investigación y para trabajos anteriores del grupo [6] se hizo referencia a una interesante propiedad del quitosano: su emisión de fluorescencia intrínseca. Esto puede ser de gran utilidad para determinar la dispersión efectiva del consolidante sobre los materiales, así como su posible acumulación en sitios tratados (p.ej. macroporos).

Con este objetivo, muestras tratadas con ambos métodos de aplicación se colocaron bajo una lámpara de luz LED UV con potencia de alrededor de $50 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, y se irradiaron con una longitud de onda $\lambda=356$ [69], para posteriormente tomar fotografías con una cámara digital [70] y compararlas con muestras no tratadas (Figura 23).



Figura 23. Sistema para la medición de emisión de fluorescencia.

3.5.2.2. *Prueba de la cinta*

Se llevó a cabo el ensayo con la Cinta Scotch (Scotch Tape Test), conocido también como ensayo de descamación o prueba de adherencia 3M.

En el campo de la conservación, esta metodología se introdujo por G. Torraca y P. Mora en los años 60's [71] y fue muy utilizada por más de 60 años en la evaluación del estado de conservación de edificios. El método evalúa la cantidad de material que queda adherido a la cinta Scotch, y en general se lleva a cabo antes y después de aplicar un tratamiento de conservación. El ensayo también sirve para determinar el deterioro superficial de la piedra y comparar distintos niveles de intemperismo en una misma estructura. Esta información es crítica para evaluar la efectividad de posibles tratamientos de conservación que buscan cohesionar las áreas desintegradas, o evaluar también la efectividad de determinado método de aplicación de los productos conservantes. Se considera que el método es útil para la evaluación de depósitos superficiales pero no para evaluaciones cuantitativas [62].

El ensayo es simple; se basa en una tira de cinta adhesiva que se aplica a la superficie a evaluar, asegurándose que esté totalmente adherida, y luego quitándola. El polvo y granos de la superficie quedan adheridos a la cinta. Varias tiras de la cinta deben ser aplicadas en áreas diferentes, de modo que se pueda obtener un número representativo de datos. Esto es importante, ya que si se aplica en el mismo lugar, el material recogido en la segunda aplicación será obviamente menor. El material desprendido se puede analizar por examen visual. La evaluación es sólo aproximada, pero sirve para una primera estimación de la condición superficial de la piedra, y es particularmente útil para comparar áreas tratadas con diferentes productos protectores o consolidantes [72].

Para analizar la adherencia de las formulaciones híbridas sobre los materiales pétreos, se realizó la prueba de adherencia 3M. Se utilizó un kit de revestimientos protectores Elcometer.

El procedimiento desarrollado fue el siguiente:

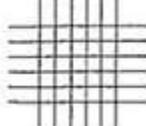
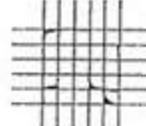
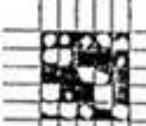
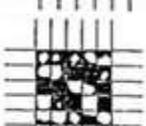
1. Se hacen dos rayados con una cuchilla (también llamada cortador de trama cruzada) (Figura 24) en sentido vertical y luego horizontal, o viceversa (de manera que formen una cruceta entre sí) sobre la cara del material.
2. Se limpia el exceso de material desprendido con una brocha de pelo muy suave.
3. La cinta Scotch transparente (o scotch cristal) 3M se corta en trozos de no menos de 2 cm de longitud.

4. Se pega un trozo de la cinta en donde se forma la cruceta del rayado efectuado.
5. Se levanta la cinta, en un movimiento rápido y en un solo sentido.
6. Finalmente, con base en la apariencia de la cinta se revisa la clasificación referente al estándar para ensayo transversal para pinturas y barnices ISO 2409 [73] (manual del kit) y se asigna un valor (ver Tabla 1).
 - Preferentemente se debe tener una superficie de contacto de 4 cm^2 aproximadamente.
 - El rayado y evaluación de las cintas se llevó a cabo de 3 a 6 veces por cada probeta a estudiar, para así determinar un promedio ISO para cada muestra.



Figura 24. Cortador y cinta 3M empleados en la prueba de adherencia.

Tabla 1. Clasificación basada en el estándar ISO 2409 para prueba de adherencia.

CLASIFICACIÓN	DESCRIPCIÓN	APARIENCIA
0	Los bordes de los cortes están completamente lisos; ninguno de los cuadros de la cuadrícula está desprendido.	
1	Desprendimiento de hojuelas pequeñas del recubrimiento en las intersecciones de los cortes. El área afectada del corte transversal no es mayor al 5 %.	
2	El recubrimiento se ha desprendido a lo largo de los bordes y/o en las intersecciones de los cortes. El área afectada del corte transversal es mayor a 5 %, pero menor a 15 %.	
3	El recubrimiento se ha desprendido parcialmente a lo largo de los bordes de los cortes o totalmente en tiras grandes, y/o éstas han desprendido parcial o completamente diversas partes de los cuadrados. El área afectada del corte transversal es mayor a 15 %, pero menor a 35 %.	
4	El recubrimiento se ha desprendido a lo largo de los bordes de los cortes en tiras grandes y/o algunos cuadrados se han desprendido parcial o completamente. El área afectada del corte transversal es mayor a 35 %, pero menor a 65 %.	
5	Cualquier grado de desprendimiento que no pueda ser calificado como 4. El área afectada del corte transversal es mayor a 65 %.	

3.5.3. *Cohesión*

El objetivo principal de un proceso de consolidación es mejorar la cohesión de los componentes de la piedra, por lo que resulta lógico que los parámetros utilizados para evaluar esta característica traten directa o indirectamente de caracterizar este incremento. Los parámetros más comúnmente utilizados son: dureza superficial, resistencia a la compresión y módulo de elasticidad. Por lo tanto, la evaluación de la eficacia potencial de un tratamiento de consolidación, así como de los métodos de aplicación elegidos, deben centrarse bastante en los cambios en las propiedades que pudieran reflejar la capacidad de fortalecimiento del producto. Teniendo claro entonces que la evaluación de la eficacia tiene que integrar

principalmente parámetros que den información directa sobre las propiedades mecánicas de la piedra, las pruebas que se realizaron para analizar la cohesión de los materiales tratados consistieron en dureza superficial tipo Shore y ensayos mecánicos de compresión.

3.5.3.1. Dureza superficial (dureza tipo Shore)

La dureza se define como la resistencia de la capa superficial de un material ante deformaciones elástica, plástica o destrucción debido a la acción de esfuerzos de contacto locales originados por otro cuerpo más duro de determinada forma y dimensiones (llamado indentador o penetrador), el cual no sufre deformaciones residuales durante el contacto. Siempre se cumple que la dureza de un material resulta inversamente proporcional a la huella que queda en su superficie al aplicarle una fuerza (Figura 25) [74].

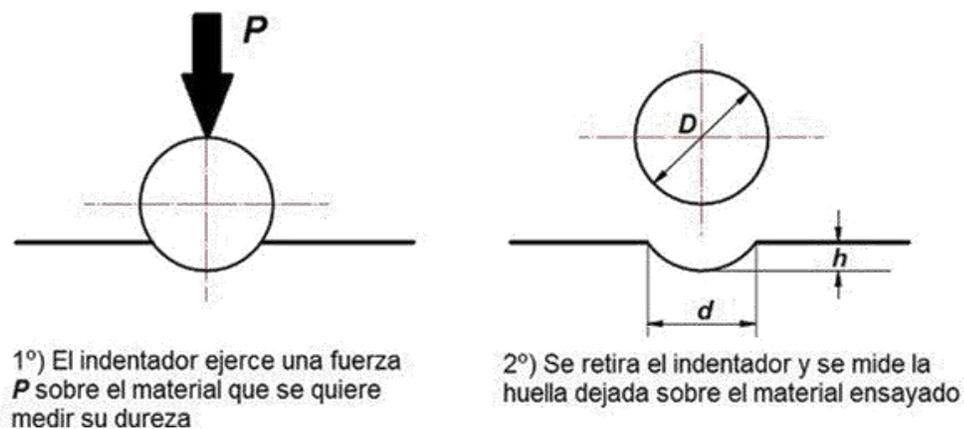


Figura 25. Concepto de dureza. Tomado de [74]

La determinación de la dureza por cualquiera de los posibles procedimientos permite detectar y generar una idea de forma inicial y aproximada del efecto de la consolidación sobre un material pétreo, y de sus métodos de aplicación, incluso con un pequeño aumento en la dureza superficial de las muestras, resultados que además, pueden correlacionarse con medidas de resistencia a la compresión [75].

El ensayo se realiza con equipos conocidos como durómetros, los cuales imprimen una fuerza conocida sobre la superficie de la muestra, con una carga predeterminada [61]. El método elegido debería

basarse en la microestructura (ej.: homogeneidad) del material a evaluar, el tipo de material, el tamaño de la pieza y su estado [76].

Condiciones del ensayo (para cualquier escala):

- La máquina debe ubicarse en un ambiente exento de vibraciones y atmósfera corrosiva.
- Al preparar una probeta debe evitarse toda alteración de la misma, debida a trabajo en calor o frío.
- La superficie a ensayar debe ser lisa, plana y libre de suciedad, grasa, aceite, óxido, pinturas, etc.
- El ensayo debe realizarse a temperatura ambiente (se entiende entre 5° y 40° C). Los ensayos bajo condiciones normalizadas se realizan a $20^{\circ} \text{C} \pm 2^{\circ} \text{C}$.
- Al comenzar el ensayo se deben desechar las dos primeras lecturas y luego efectuar tres por cada determinación. El valor final será el promedio de las tres lecturas.
- El espesor de la probeta debe ser tal que, en la cara opuesta a la que se realiza la impresión, no debe quedar ninguna marca.
- La superficie de apoyo debe tener elevada dureza.
- La pieza bajo la penetración debe ser representativa de la totalidad de la microestructura del material.
- El penetrador deberá estar en posición perpendicular respecto a la superficie sometida al ensayo.

El caso específico de la dureza tipo Shore, llamada así por su inventor Albert Ferdinand Shore, ofrece diferentes escalas para medir la solidez de distintos materiales, siendo las escalas Shore A o Shore D, las preferidas para materiales "más blandos" [77]. El método Shore consiste en determinar el rebote que sufre el indentador al interactuar con la superficie que se ensaya, cuando se le deja caer desde una altura determinada. El indentador es de acero duro de forma cilíndrica y punta redondeada, también puede ser de diamante, y su peso es de 3 a 7 g. Se deja caer desde una altura aproximada de 250 mm y la lectura del rebote se hace directamente en una escala de 140 divisiones, en la que un rebote que alcanza 100 divisiones corresponde a un acero templado. Cuando el indentador cae sobre una superficie, una parte de la energía potencial inicial es absorbida por la deformación plástica que sufre la superficie en la

penetración. De esta manera, si el indentador se deja caer en un material blando, el rebote alcanzará menor altura luego de impactar en su superficie, ya que habrá una mayor penetración y por lo tanto una mayor absorción de energía. Este método es considerado un tipo de ensayo no destructivo, por el pequeño tamaño de la huella que deja sobre la superficie del material ensayado.

Las mediciones de la dureza superficial se realizaron con un durómetro Rex 2000 D (Figura 26).



Se eligieron algunos puntos de cada cara del material pétreo, para llevar a cabo 5 mediciones en cada cara del cubo, teniendo un total de 30 medidas por muestra. Posteriormente, se calculó el valor promedio de dureza. Las mediciones se realizaron sobre muestras secas tratadas y no tratadas, buscando hacer las tomas en los mismos puntos, con ayuda de unas plantillas de acetato (las mismas usadas en colorimetría), a fin de determinar la diferencia en los valores de los materiales antes y después de aplicar los tratamientos consolidante e hidrofugante. Para calcular el cambio porcentual en la dureza de los materiales se empleó la siguiente ecuación:

$$\Delta \text{Dureza} = \frac{\text{Dureza final} - \text{Dureza inicial}}{\text{Dureza inicial}} \times 100\%$$

Figura 26. Durómetro Rex 2000 D.

3.5.3.2. *Ensayo mecánico de compresión*

Aunque la penetración del consolidante depende principalmente de las características microestructurales de la piedra, especialmente del tamaño de poro, así como de las propiedades intrínsecas del consolidante como la viscosidad y la tensión superficial del líquido, es importante determinar el cambio en las propiedades mecánicas del material pétreo, que se busca sean conferidas gracias al tratamiento aplicado. Las propiedades mecánicas reflejan el efecto del tratamiento sobre la cohesión interna de la matriz de piedra y la adhesión entre sus constituyentes [78].

Las propiedades mecánicas de un material son la respuesta física que tiene un material cuando es

expuesto a cargas externas. Estas propiedades son el resultado de ensayos simples que idealizan las posibles formas en cómo puede actuar una carga o fuerza en el material. Dichas propiedades están relacionadas con el esfuerzo y la deformación. El esfuerzo promedio es la capacidad que tiene un material para distribuir la fuerza aplicada en un área específica. Por su parte, la deformación refiere al cambio de longitud generada en el material cuando se le aplica una carga [61]. Entonces, las propiedades mecánicas de un material se determinan de acuerdo a como actúa la fuerza sobre este, por lo que se generan diferentes tipos de ensayos. Los procedimientos realizados para cada tipo de ensayo son variados y deben ser realizados bajo normas establecidas por organismos internacionales (como la ASTM).

Entre los ensayos mecánicos, los de tracción y compresión son aquellos que permiten determinar una gran variedad de propiedades de los materiales. Estas pruebas se realizan en una máquina universal (Figura 27a) que para cada desplazamiento registrado, mide la fuerza interna generada en el material de prueba; esto se realiza hasta que el material es destruido (fallo). En los ensayos de tracción y compresión se genera un esfuerzo normal, es decir, la fuerza actúa perpendicular al área (Figura 27b).

En estas pruebas, el material se asegura entre un par abrazaderas (tenazas para tensión y platos para compresión); la abrazadera superior es móvil y se conecta a la celda de carga, sensor que registra la fuerza generada por el desplazamiento. Los resultados obtenidos son un registro de fuerza y desplazamiento con los que se calcula el esfuerzo promedio normal y la deformación unitaria promedio, que luego son graficados en una de curva esfuerzo-deformación [61].



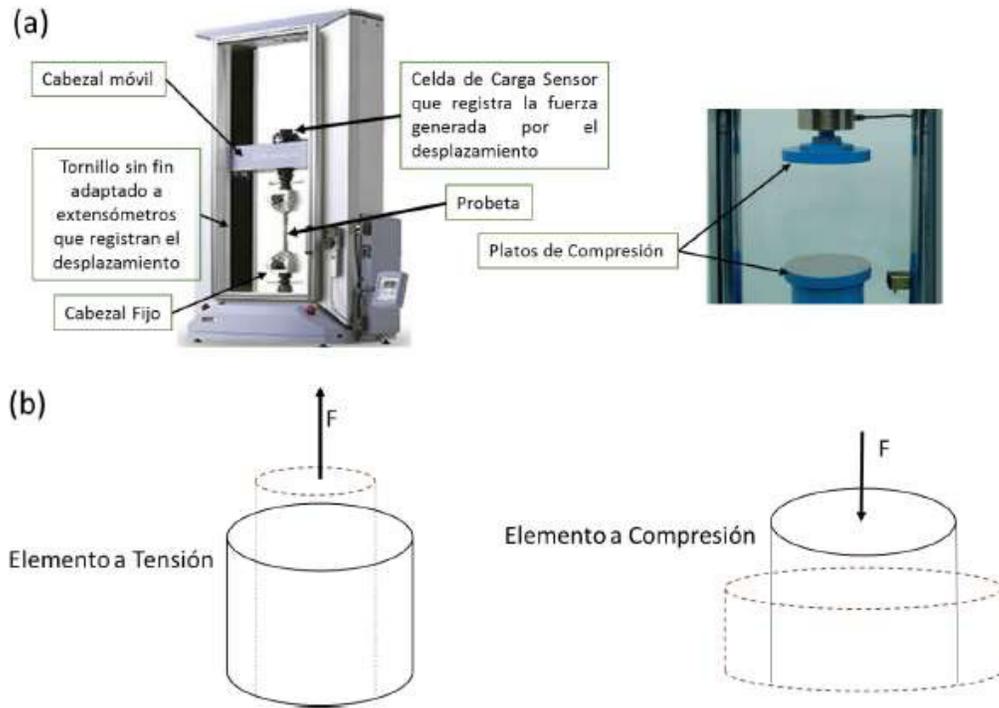


Figura 27. Ensayos de Fuerza normal. a) Máquina Universal; b) Polaridad de Fuerza. Tomado de [61].

Dentro de las propiedades que pueden ser medidas en este tipo de ensayos, también llamados de compresión uniaxial, se encuentran:

- Tensión y deformación
- Módulo de elasticidad (no lineal): relacionado con la rigidez del material y con las fuerzas de las ligaciones interatómicas. Es una relación entre la tensión aplicada y la deformación elástica resultante.
- Ductilidad: Deformación plástica que ocurre hasta el fallo del material.
- Resiliencia: capacidad de una material para absorber energía sin sufrir una deformación permanente o plástica.
- Tenacidad: capacidad de un material para absorber energía sin romperse.
- Fatiga: Fallo debido a la variación cíclica de tensiones

Los ensayos de compresión fueron realizados en todas las probetas de las muestras pétreas de

acuerdo con las recomendaciones de la Norma European Standard UNE-EN 1926 (2006) [79]. El equipo utilizado fue una máquina universal SHIMADZU serie AGS-X (Figura 28) con un límite de carga de 300 kN; los ensayos se realizaron empleando una velocidad de desplazamiento de 5 mm/min hasta llegar al punto de falla del material. La carga máxima se define como la resistencia a la compresión uniaxial.



Figura 28. a) Equipo utilizado para las pruebas mecánicas de los materiales pétreos; b) Especificaciones.

3.5.4. *Grado de hidrofobicidad*

Ya se ha revisado que los tratamientos hidrofugantes están destinados a prevenir o reducir la penetración del agua en la piedra y minimizar la tasa de decadencia. Es deseable una reducción en la

absorción de agua, ya que en la mayoría de los casos, el deterioro está asociado con el agua, siendo este uno de los principales agentes de meteorización en las rocas [57]. Por lo tanto, cuando se habla de un tratamiento hidrofugante, se busca que los materiales pétreos adquieran propiedades repelentes al agua en su superficie.

En el caso de formulaciones hidrofugantes, no es necesario que la penetración de estos tratamientos sea muy profunda, en comparación con la de un consolidante, aunque si es conveniente que no se limite a una capa superficial de poco espesor [80, 81].

Las pruebas realizadas para analizar la capacidad del híbrido MeTHEOS-Qui para disminuir el acceso del agua en las piedras tratadas, fueron absorción de agua con tubo de Karsten y ángulo de contacto estático.

3.5.4.1. Absorción de agua

La medición de esta propiedad engloba métodos no destructivos que evalúan la absorción de agua a baja presión; pueden ser utilizados sobre diferentes tipos de piedras, sobre todo materiales porosos, ya que la absorción de agua en el material está relacionada con su estructura de poros.

Dentro de las técnicas más utilizadas se encuentran los métodos con tubos o probetas, los cuales se utilizan para evaluar el resultado de tratamientos conservantes, a menudo de tipo hidrofugantes. La probeta de Karsten se desarrolló entre 1958 y 1960 en Alemania. El método es fácil de llevar a cabo, tanto a nivel laboratorio como *in situ*, por ello es que a menudo es utilizado por conservadores/restauradores.

El tubo está hecho de un cuerpo cilíndrico abierto que se une a una superficie (horizontal o verticalmente) del material a medir. La probeta se encuentra graduada; existen dos tamaños de tubos: uno para 4 mL y otro para 10 mL de agua. El cuerpo del tubo más pequeño tiene un diámetro interior de 2.5 cm y el grosor/altura del cuerpo es de 2.4 cm, mientras que la altura total del tubo es de 15 cm y el diámetro interior del tubo es de 0.9 cm. El diámetro interior del cuerpo del tubo más grande es de 4.4 cm, el grosor/altura del cuerpo es de 3 cm, la altura total del tubo es de 19 cm y el diámetro interior del tubo es de 0.9 cm. Las diferencias de tamaño facilitan mediciones en diferentes tipos de piedras [60]. La probeta siempre apunta hacia arriba y queda adherida a la superficie por medio de una goma adhesiva en forma de aro; a menudo se recomienda FERMIT de plástico para unir la probeta, sin embargo, hoy en día se han probado otros tipos de adhesivos. Se debe tener cuidado de no introducir el material adhesivo en el área

interior destinada a alojar el agua, ya que de lo contrario, esta reducirá la capacidad generando un resultado erróneo del ensayo. Es importante que la superficie de la piedra a la cual se quiere adherir el tubo esté completamente seca, no presente disgregación superficial, o tenga un depósito de polución. Una vez que la probeta se adhiere a la pared, se llena con agua destilada hasta la graduación de 0 mL, luego se toma el tiempo que ésta tarda en ser absorbida por el sustrato. Debe asegurarse que no haya ninguna pérdida de agua alrededor de la base del tubo. Se debe registrar el tiempo que tarda el material en absorber la cantidad de agua contenida en la probeta: 1 mL, 2, 3, 4 mL, hasta completar el ensayo. Después de 1 minuto se anota la cantidad de agua absorbida, se repite el mismo procedimiento cada minuto durante 5 minutos; posteriormente las lecturas se registran cada 5 minutos durante 30 minutos. Las mediciones continúan durante 60 minutos y de preferencia, la absorción se anota cada 10 minutos en los últimos 30 minutos.

Los resultados se pueden trazar en un gráfico (donde el volumen absorbido está en una función del tiempo) o calculando el coeficiente de capilaridad. La velocidad de absorción de agua depende de la naturaleza y condición del material que se está evaluando. Si el material no es muy absorbente, la absorción inicial puede ser muy lenta, lo que puede resultar engañoso respecto a la capacidad de absorción de agua. Una forma de estimar esto es tomar lecturas más espaciadas hasta llegar al límite de los 4 mL. En este tipo de casos es claro que la absorción no tiene un ritmo regular, y se puede estimar que la superficie tiene menor absorción [60].

El principal objetivo de este ensayo es determinar la velocidad de absorción capilar de la superficie de un material pétreo, ya que esto ayuda en la evaluación del contenido de humedad de los materiales con los que está revestido. El ensayo se puede utilizar para verificar medidas de protección, como la aplicación de un consolidante, pero más comúnmente de un hidrofugante.

Algunos autores han demostrado que las medidas son reproducibles y que el método es por lo tanto, fiable [62, 82]. La metodología da buenos resultados, es barata y relativamente fácil de manejar. Por lo tanto, también se utilizó dentro de este proyecto.



Se utilizó un tubo de Karsten con graduación de 4 mL (Figura 29). La probeta se adhirió a la superficie del material pétreo con ayuda de silicón frío, proporcionando un sello hermético. Se llenó con agua destilada a su máxima capacidad (4 mL) y se midió el tiempo que la muestra tardó en absorber toda o la mayoría del agua contenida en el tubo, para finalmente determinar la tasa de absorción para cada material. Se realizaron ensayos de aproximadamente 2.5 h, registrando la cantidad de agua (en mL) que se consumía en la probeta cada minuto.

Figura 29. Tubo de Karsten de 4 mL usado para las pruebas de absorción de agua.

3.5.4.2. *Ángulo de contacto estático*

El valor del ángulo de contacto entre el agua y la superficie del material pétreo permite determinar la capacidad hidrorrepelente de materiales constructivos, y por lo tanto la eficacia de las formulaciones hidrofugantes para proporcionar protección hidrófoba. Con la finalidad de analizar el grado de hidrofobicidad se han establecido valores en el ángulo de contacto, θ . Por encima de 90° , el fluido tendrá menor contacto con la superficie en cuestión y formará una gota de líquido más compacta, por lo tanto, la superficie refiere un carácter hidrófobo. Mientras que para valores de θ inferiores a 90° , el agua penetra en su interior, es decir, el material presenta hidrofilia.

La mayoría de las piedras sin tratamiento son mojadas por el agua, presentan valores de θ inferiores a 90° , e incluso valores próximos a 0° . La oclusión de los poros de la roca, originada debido al depósito

de la formulación hidrofugante con su posible efecto hidrorrepelente, ocasionará variaciones sensibles de θ del material tratado respecto al no tratado [38].

Para llevar a cabo las medidas del ángulo de contacto, se montó un sistema con una caja de cartón, papel de china color blanco y un foco de luz blanca intensa detrás del papel para crear contraluz, y una plataforma para colocar la muestra pétreo (Figura 30 b). El ángulo de contacto estático se determinó depositando con una pipeta de plástico una gota de agua destilada sobre la superficie de la cara de la probeta a ensayar, provocando la formación de un ángulo de contacto entre la gota y la superficie pétreo. Se eligieron mínimo 8 puntos por cada cara de las probetas, y se tomó una fotografía de manera frontal (Figura 30 a), obteniendo un total de al menos 48 ensayos para cada muestra. Para cada ensayo realizado se midió el ángulo entre la curvatura de la gota y la superficie de la piedra mediante el software Image j, agregando el complemento “contact angle” al programa (Figura 30 c); a partir de los cálculos realizados con ayuda de los datos proporcionados por el software, se determinó el valor para θ .

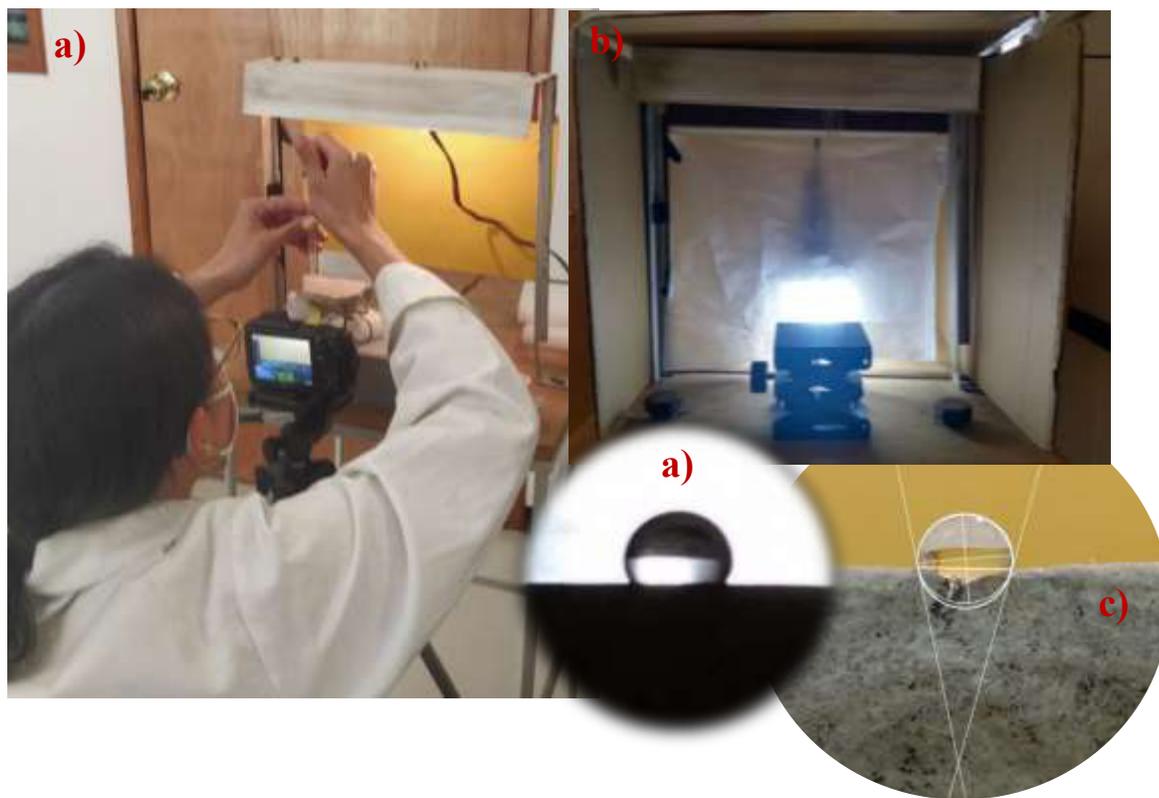


Figura 30. a) Ejemplo de la toma de fotografías; b) Sistema para la medición del ángulo de contacto estático; c) Ejemplos de fotografía usada para el análisis en Image j.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan y discuten los resultados de la investigación realizada en este trabajo, respetando la secuencia establecida en la metodología, la cual sigue el orden de síntesis y caracterización de los silanos precursores THEOS y MeTHEOS, preparación de las formulaciones híbridas consolidante e hidrofugante THEOS-Qui y MeTHEOS-Qui, descripción de la naturaleza de los materiales pétreos a tratar, aplicación de las formulaciones mediante la brocha y el aerógrafo sobre las muestras de los materiales constructivos de naturaleza silíceo y calcáreo, y finalmente los resultados para cada una de las técnicas de caracterización empleadas para analizar propiedades tanto químicas como físicas de los materiales, antes y después (24 h y 1 mes) de aplicadas las formulaciones.

4.1. Síntesis y caracterización de los silanos tetrakis(2-hidroxi)etoxi) silano (THEOS) y tris(2-hidroxi)etoxi)metilsilano (MeTHEOS)

La síntesis de los silanos se realizó mediante la reacción de Transesterificación Directa (TD), siguiendo el procedimiento reportado por Ileana Bravo en 2020 en su tesis de maestría [6].

La Transesterificación Directa es una reacción que consiste en el intercambio del grupo orgánico R' (alcoxi) de un éster con el grupo orgánico R'' de un alcohol, dando como resultado un nuevo éster y un nuevo alcohol [83]. La reacción puede ser catalizada mediante ácidos o bases. Los catalizadores ácidos donan un protón carbonilo, volviéndolo más electrófilo; mientras que los catalizadores básicos eliminan un protón del alcohol, haciéndolo más nucleófilo.

En el caso particular de la glicosilación de alcoxisilanos, el papel del éster es tomado por los alcoxisilanos y el del alcohol por el etilenglicol (EG). Para esta reacción en específico no es necesario agregar catalizador alguno, ya que la temperatura suministrada genera que se alcance la energía de activación requerida para que la reacción se lleve a cabo.

Los silanos sintetizados mediante esta metodología, sirvieron para la posterior preparación de los híbridos silano-quitosano, los cuales a su vez, se utilizaron para dar tratamiento a las diferentes muestras pétreas.



4.1.1. Síntesis del silano tetrakis(2-hidroxi)etoxi)ilano (THEOS)

THEOS fue obtenido exitosamente mediante la reacción de TD, en donde EG y TEOS se llevaron en una relación 4:1, respectivamente, a una temperatura de 140 °C durante 15 h en atmósfera inerte.

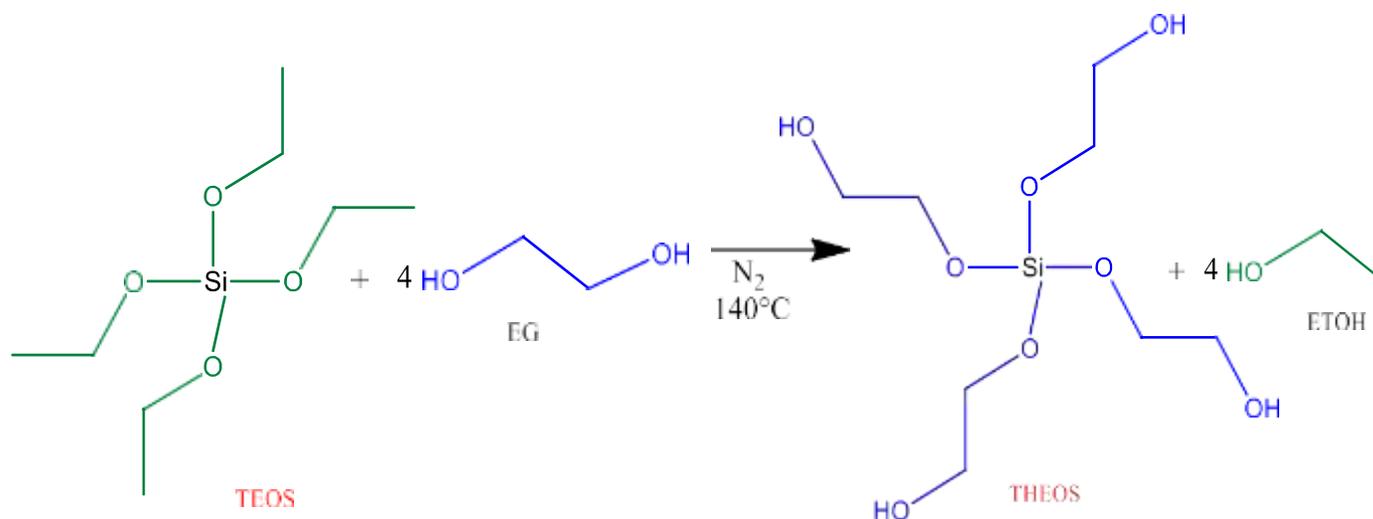


Figura 31. Reacción general para la síntesis de THEOS por TD.

Se obtuvieron muy buenos rendimientos de reacción (~91% a ~98%) (Tabla 2). Los productos son líquidos, traslúcidos, aceitosos y ligeramente viscosos. El destilado o subproducto obtenido fue etanol (EtOH). El sistema empleado para la síntesis se ilustra en la Figura 32. Cabe mencionar que esta síntesis se realizó a tres diferentes escalas, utilizando cantidades de TEOS de 3 g, 5 g y 10 g.

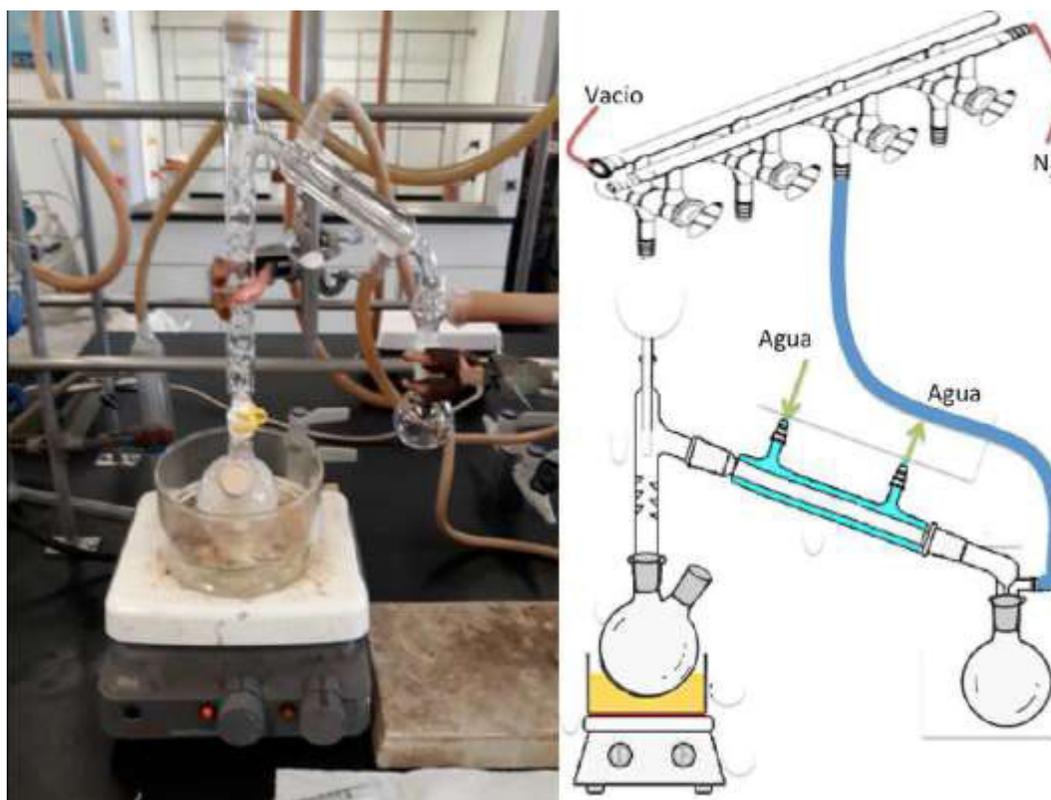


Figura 32. Sistema de reacción para reacción de transesterificación. Tomada de [6]

Es importante mencionar que para todas las reacciones de síntesis efectuadas, los productos obtenidos son totalmente solubles en agua, y que la apariencia física del THEOS sintetizado no tiene influencia en su uso como base de la formulación consolidante, ni en la aplicación sobre los materiales pétreos.

El producto presentó apariencia de líquido viscoso amarillo translúcido, que al paso de los días se volvió un gel entre color amarillo y ámbar (Figura 33).



Figura 33. a) Apariencia de THEOS recién sintetizado; b) Apariencia de THEOS después de unos días.

Tabla 2. THEOS sintetizados y rendimiento de cada uno.

Silano sintetizado	% Rendimiento
THEOS 1	91.13
THEOS 2	95.52
THEOS 3	98.09
THEOS 4	96.22

Se llevó a cabo la caracterización de los silanos mediante RMN de ^1H (Figura 34) y de ^{29}Si (Figura 36), así como del etanol destilado en la reacción (Figura 35), con el fin de corroborar la obtención de los productos; se usó como disolvente $\text{DMSO-}d_6$. Los espectros para uno de los THEOS obtenidos se muestran a continuación:

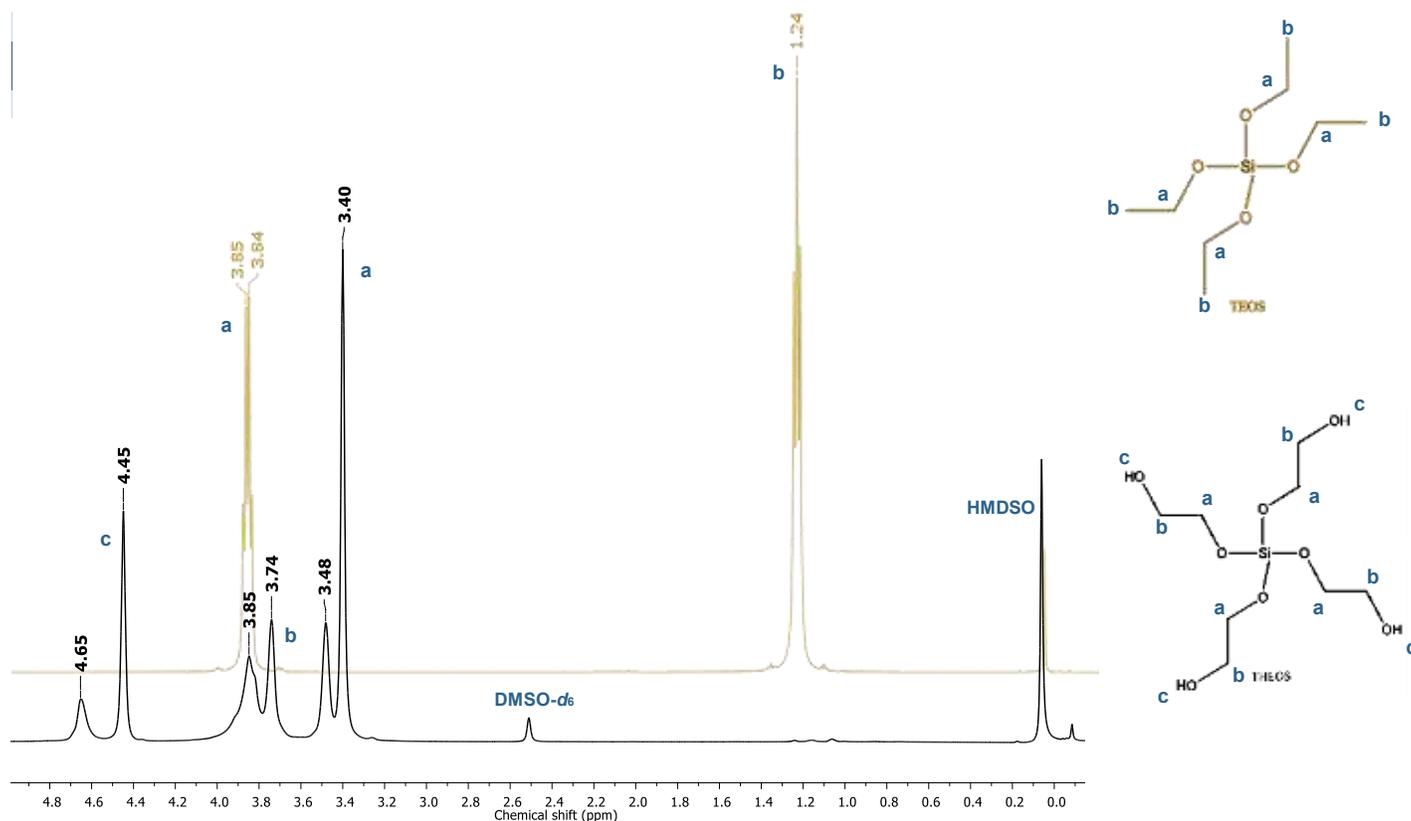


Figura 34. Espectro de ^1H RMN (500 MHz) en $\text{DMSO}-d_6$ a temperatura ambiente para THEOS obtenido mediante transesterificación directa (TD). En amarillo se muestra el espectro correspondiente al TEOS para contraste.

En el espectro de ^1H -RMN es posible observar señales con valores de δ en 3.40 y 3.85 ppm (a y b), las cuales corroboran la obtención del producto THEOS; las señales observadas después de 4 ppm (c) pertenecen a los hidroxilos (OH) terminales unidos a metilenos. La Figura 35 muestra el espectro de ^1H del subproducto de reacción. Se puede observar un espectro bastante limpio con únicamente la presencia de las señales que corresponden al etanol destilado de la reacción, indicando que la transesterificación de los grupos alcóxido se ha llevado a cabo.

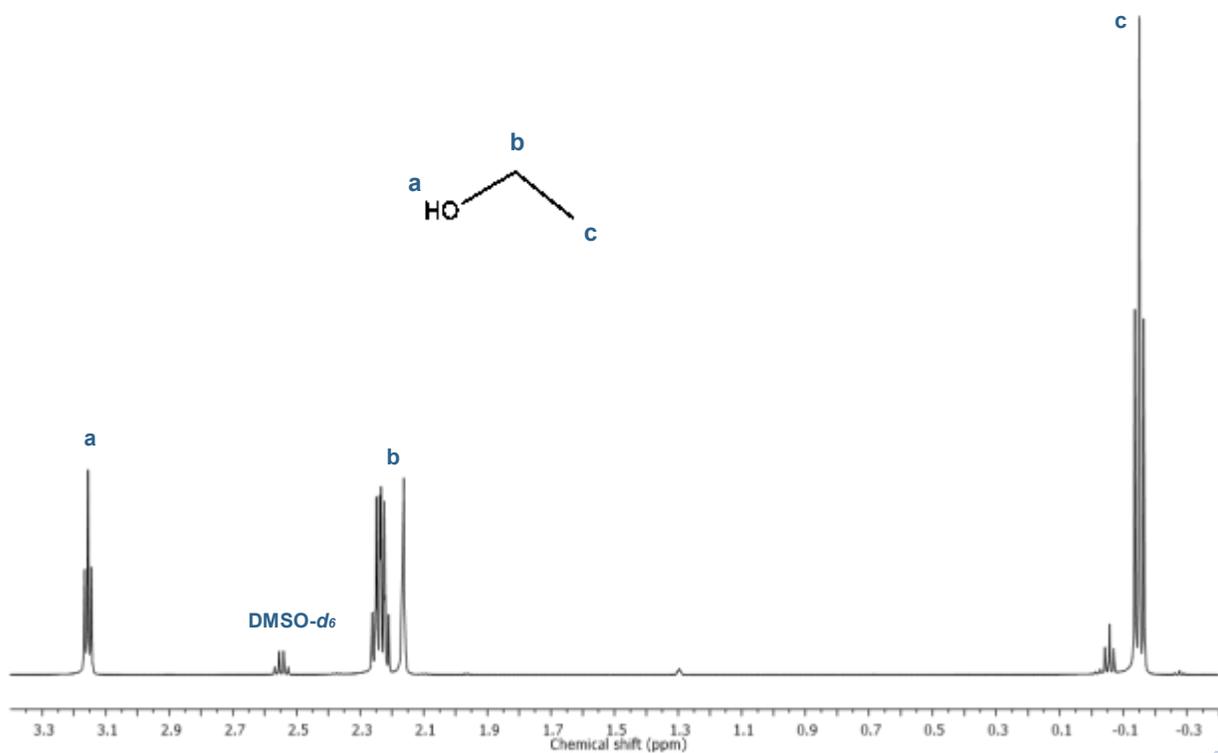


Figura 35. Espectro de ^1H RMN (500 MHz) en $\text{DMSO-}d_6$ a temperatura ambiente para EtOH, obtenido por destilación durante la síntesis del THEOS.

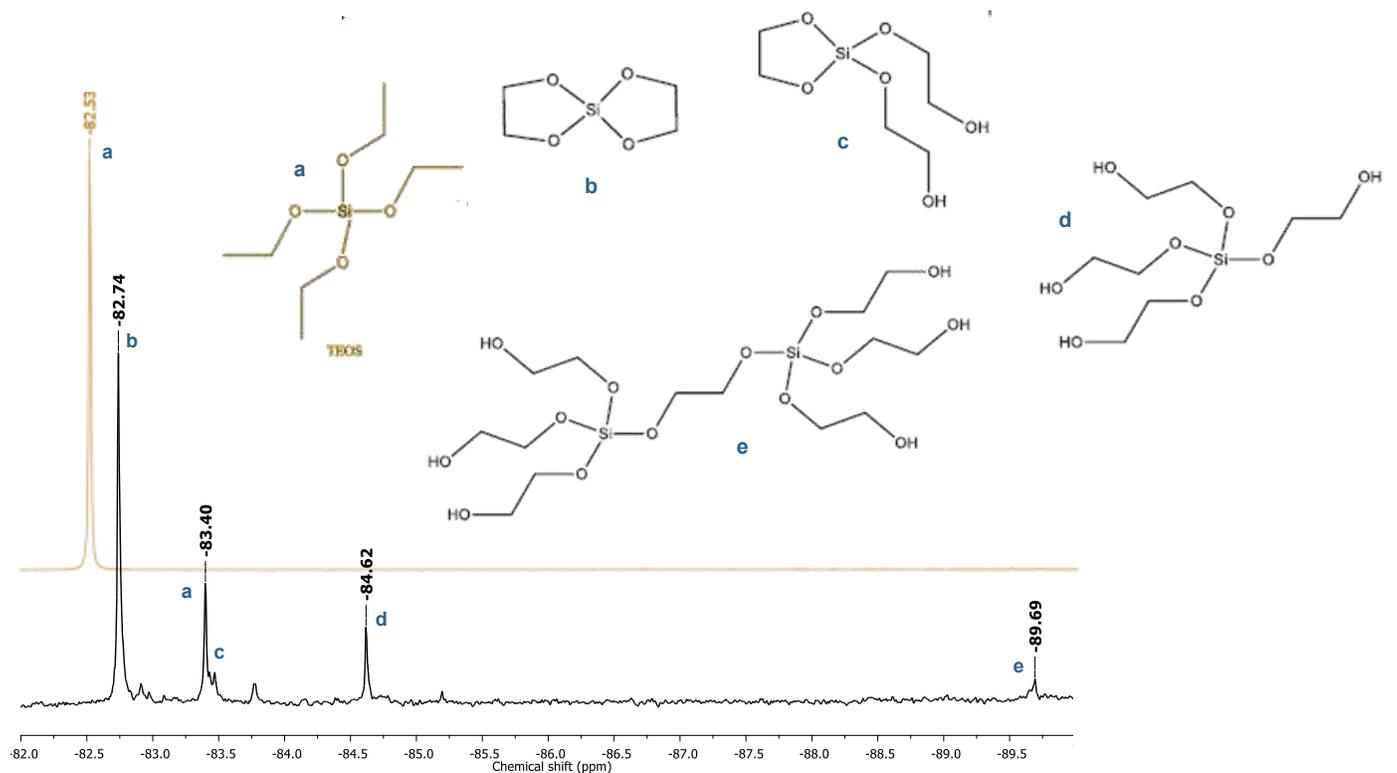


Figura 36. Espectro de ^{29}Si RMN en DMSO-d_6 a temperatura ambiente para THEOS obtenido mediante transesterificación directa (TD). En amarillo se muestra el espectro correspondiente al TEOS para contraste.

En el espectro de ^{29}Si RMN, la señal en -84.62 ppm (d) indica que se tiene THEOS. Los desplazamientos químicos restantes (b y c) corresponden a especies puenteadas y a un dímero generado durante la reacción (e) [6]. Todas las especies mencionadas se asignan en el espectro. Los productos antes descritos no afectan la reactividad ni la solubilidad del silano, por lo que no es necesario realizar purificación alguna.

Para TEOS se observa sólo una señal (-82.53 ppm), lo que indica que existe sola una especie de silicio, lo cual coincide con la literatura. Mientras que en el caso de THEOS, el espectro muestra 4 señales que indican la presencia de varias especies que contienen silicio. Esto es congruente con lo reportado en la tesis de maestría de Ileana Bravo, donde las especies se encuentran formando una mezcla homogénea en el producto de reacción, y en función de las proporciones en las que se encuentren,

será el aspecto del producto. Es decir que sí se tiene una alta cantidad de monómeros (como es el caso), se tendrá un producto líquido; mientras que sí se tiene predominancia de especies diméricas u oligoméricas (ramificadas), el producto final tendrá la apariencia de un gel [6].

En la Figura 37 se ilustran las posibles especies en equilibrio que se pueden presentar en la solución donde se encuentra THEOS, y que se observan en el espectro de RMN de ^{29}Si . Estas especies químicas ya fueron reportadas por nuestro grupo de investigación y se describen a detalle en la referencia [33].

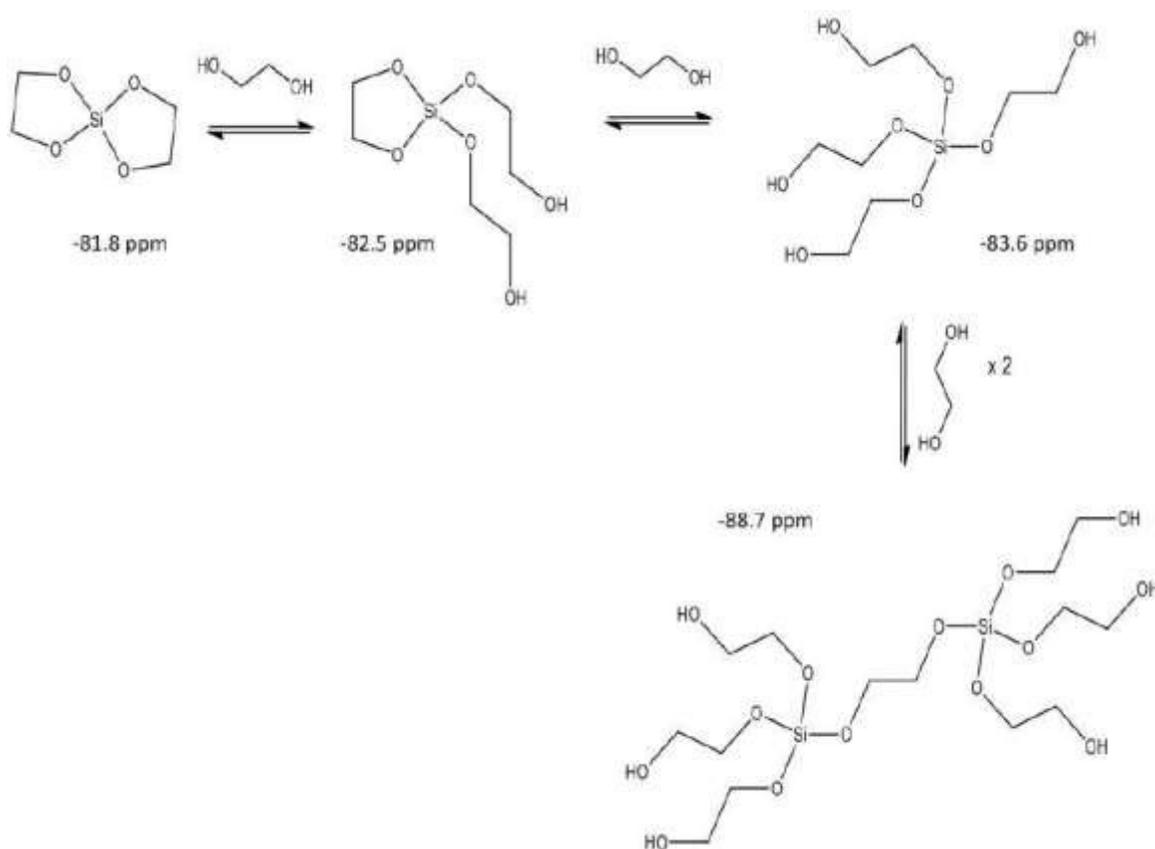


Figura 37. Posibles productos obtenidos de la reacción de TEOS a THEOS por TD.

En la Figura 38 se puede observar un espectro FTIR perteneciente a THEOS.

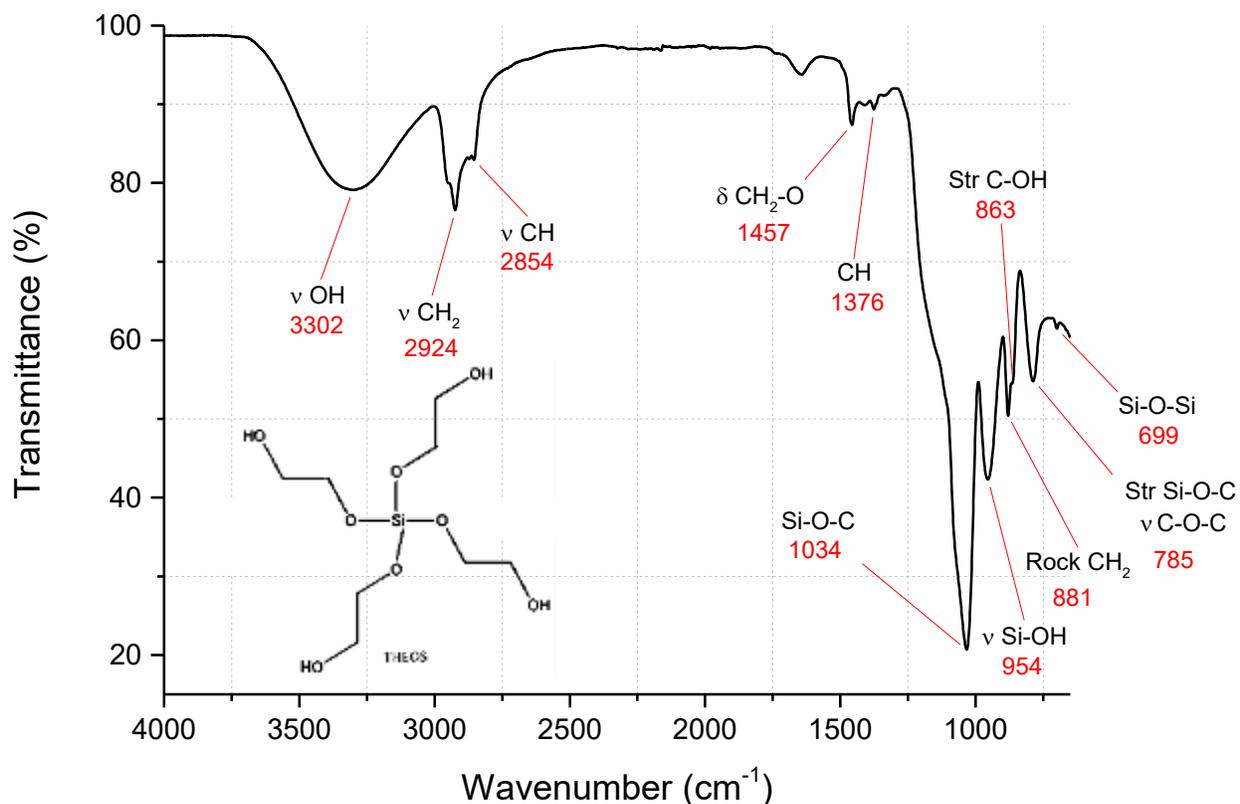


Figura 38. Espectro FTIR en ATR de diamante para THEOS.

Las bandas de vibración más importantes asociadas a los grupos funcionales del silano, y que confirman el intercambio de los grupos etoxi del TEOS por etilenglicol, para dar lugar al THEOS, son: en 785 cm^{-1} y 1034 cm^{-1} , las bandas correspondientes a los enlaces -Si-O-C- ; 863 cm^{-1} , la banda del enlace C-OH correspondiente a las cadenas laterales del compuesto, situación que no existe en TEOS.; la señal en 2924 cm^{-1} , asignada al alargamiento del enlace $\text{-CH}_2\text{-}$; y en 3302 cm^{-1} aparece el alargamiento del grupo -OH , que para TEOS no sería apreciable. Esto confirma la formación del producto deseado.

4.1.2. Síntesis del silano tris(2-hidroxietoxi)metilsilano (MeTHEOS)

Se obtuvo MeTHEOS de forma exitosa mediante la reacción de TD. Se modificaron temperatura y tiempo de reacción como se mencionó en la sección 3.1, ya que en este caso se intercambian tres grupos etoxi. EG y MeTEOS se llevaron en una relación 3:1, respectivamente, a una temperatura de 125 °C durante 10 h en atmósfera inerte.

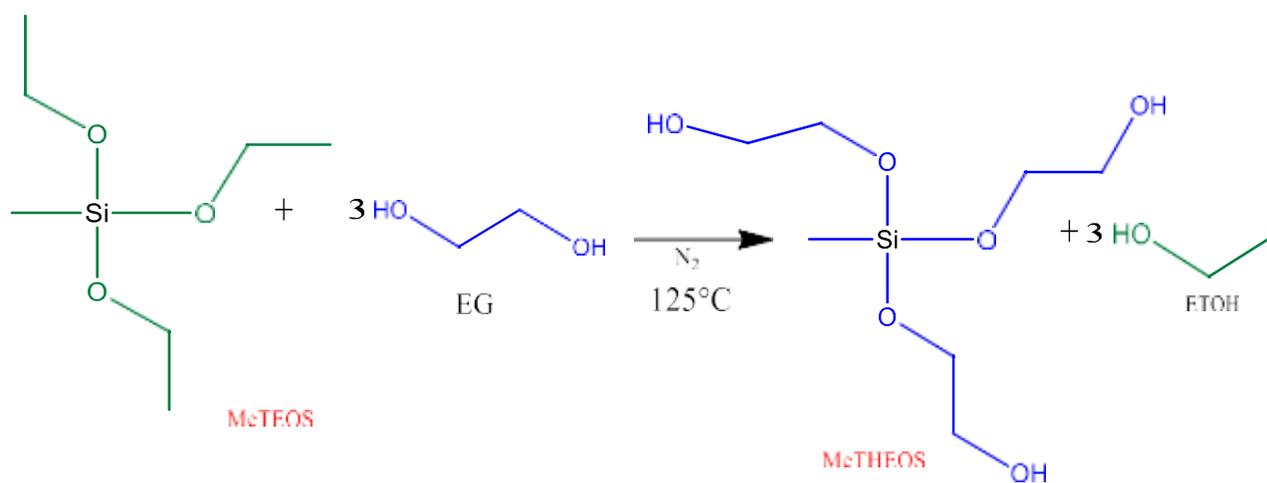


Figura 39. Reacción general para la síntesis de MeTHEOS por TD.

Se obtuvieron buenos rendimientos de reacción (~79% a ~85%) (Tabla 3). Los productos son líquidos, translúcidos, aceitosos y ligeramente viscosos. El destilado o subproducto obtenido fue etanol (EtOH). Esta síntesis también se realizó a tres diferentes escalas, utilizando cantidades de MeTEOS de 3 g, 5 g y 10 g.

Es importante mencionar que para todas las reacciones de síntesis efectuadas, los productos obtenidos son totalmente solubles en agua, y que la apariencia física del MeTHEOS sintetizado no tiene influencia en su uso como base de la formulación hidrofugante, ni en la aplicación sobre los materiales pétreos.

El producto presentó apariencia de líquido viscoso amarillo translúcido (Figura 40), que al paso de los días se volvió un gel entre color amarillo y ámbar.

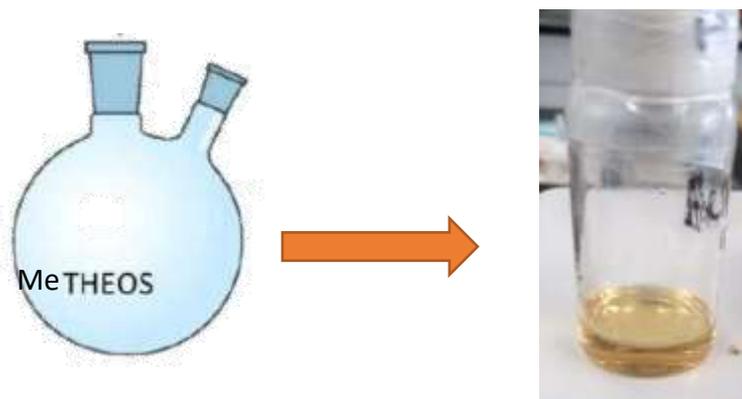


Figura 40. Apariencia de MeTHEOS recién sintetizado.

Tabla 3. MeTHEOS sintetizados y rendimiento de cada uno.

Silano sintetizado	% Rendimiento
MeTHEOS 1	81.24
MeTHEOS 2	85.41
MeTHEOS 3	85.17
MeTHEOS 4	84.65
MeTHEOS 5	79.32

Se llevó a cabo la caracterización de los silanos mediante RMN de ^1H (Figura 41) y de ^{29}Si (Figura 43), así como del etanol destilado en la reacción (Figura 42), con el fin de corroborar la obtención de los

productos; se usó como disolvente $\text{DMSO-}d_6$. Los espectros para uno de los MeTHEOS obtenidos se muestran a continuación:

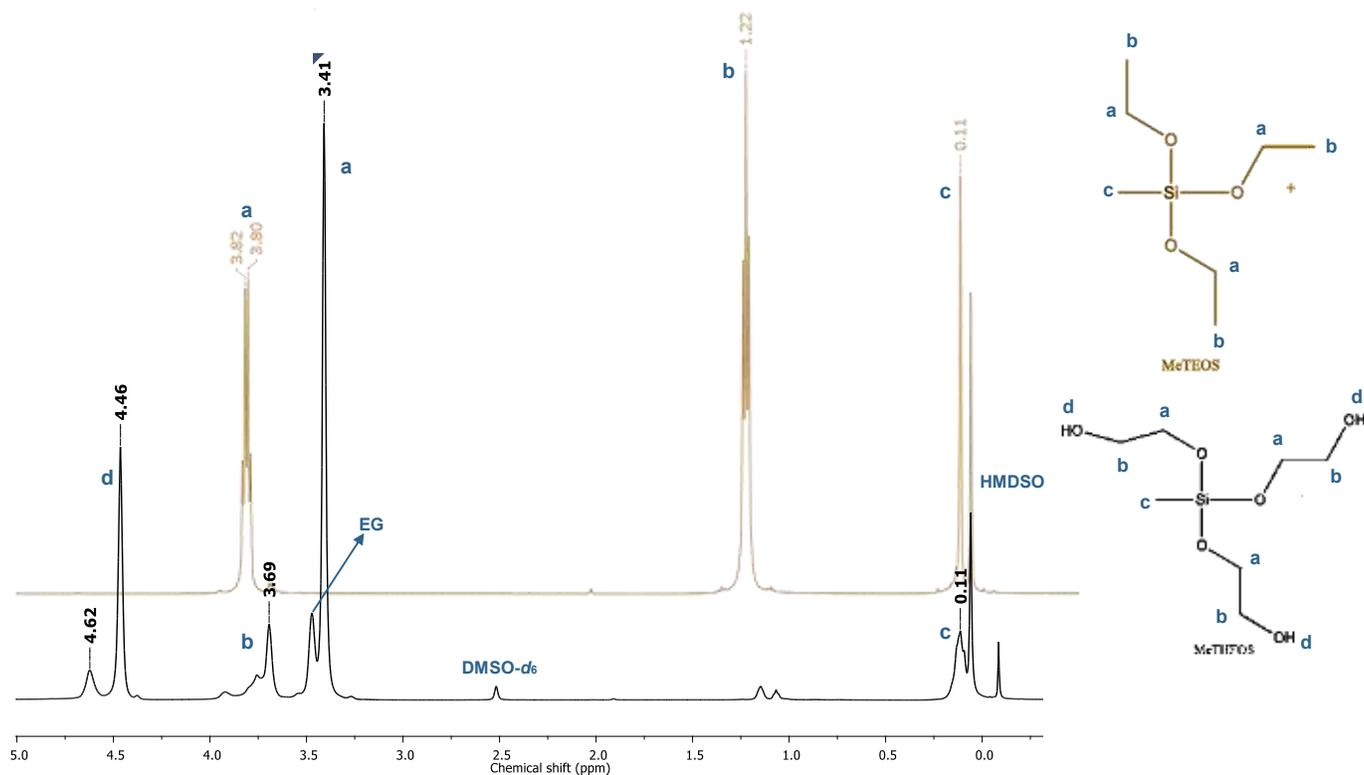


Figura 41. Espectro ^1H RMN (500 MHz) en $\text{DMSO-}d_6$ a temperatura ambiente para MeTHEOS obtenido mediante transesterificación directa (TD). En amarillo se muestra el espectro correspondiente al MeTEOS para contraste.

En el espectro de ^1H podemos observar señales con δ en 3.41 y 3.69 ppm (a y b), indicativas de que se obtuvo el producto MeTHEOS; las señales observadas después de 4 ppm (d) pertenecen a los hidroxilos (OH) terminales unidos a metilenos; mientras que la señal en 0.11 ppm (c) corresponde al metilo (CH_3) de la estructura del silano. La Figura 42 muestra el espectro de ^1H del subproducto de reacción. Se puede observar la presencia de las señales que corresponden al etanol destilado de la reacción, indicando que la transesterificación de los grupos alcóxido se está llevando a cabo. Sin embargo, en el espectro también se alcanzan a observar pequeñas señales que corresponden al MeTEOS, indicando que éste fue arrastrado por el etanol desde el matraz de reacción al momento del destilado. Esto es congruente con los valores

obtenidos en los rendimientos de reacción mostrados en la Tabla 3, los cuales fueron menores que para el THEOS.

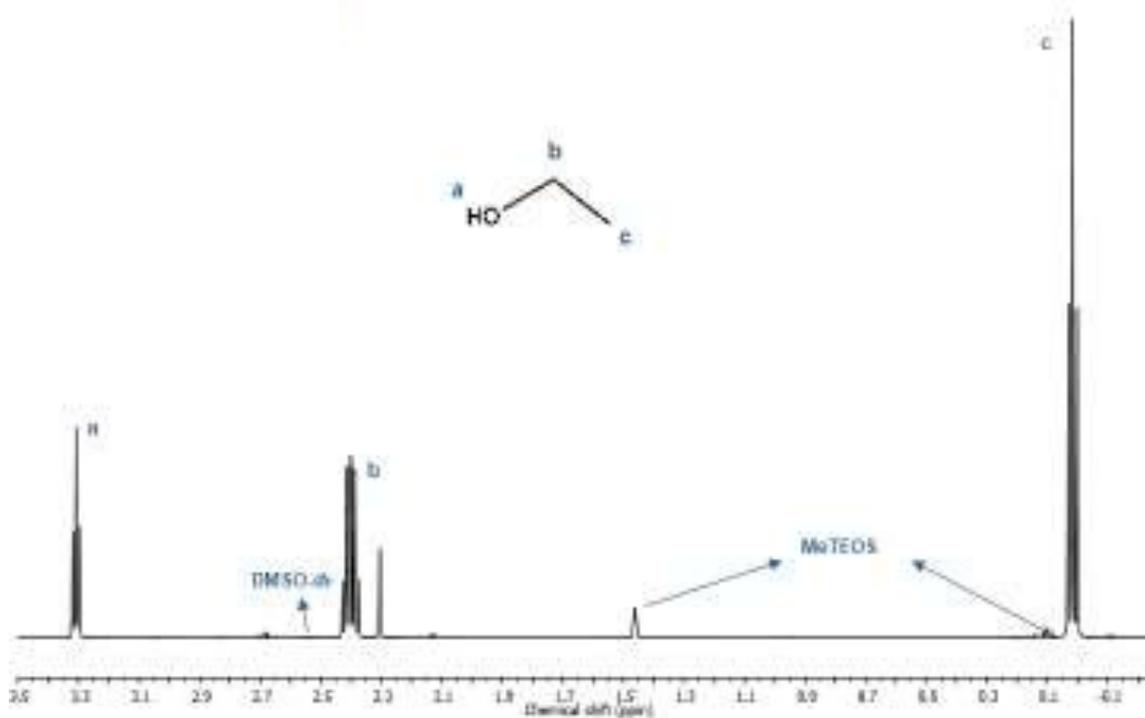


Figura 42. Espectro ^1H RMN (500 MHz) en $\text{DMSO-}d_6$ a temperatura ambiente para EtOH obtenido por destilación durante la síntesis del MeTHEOS.

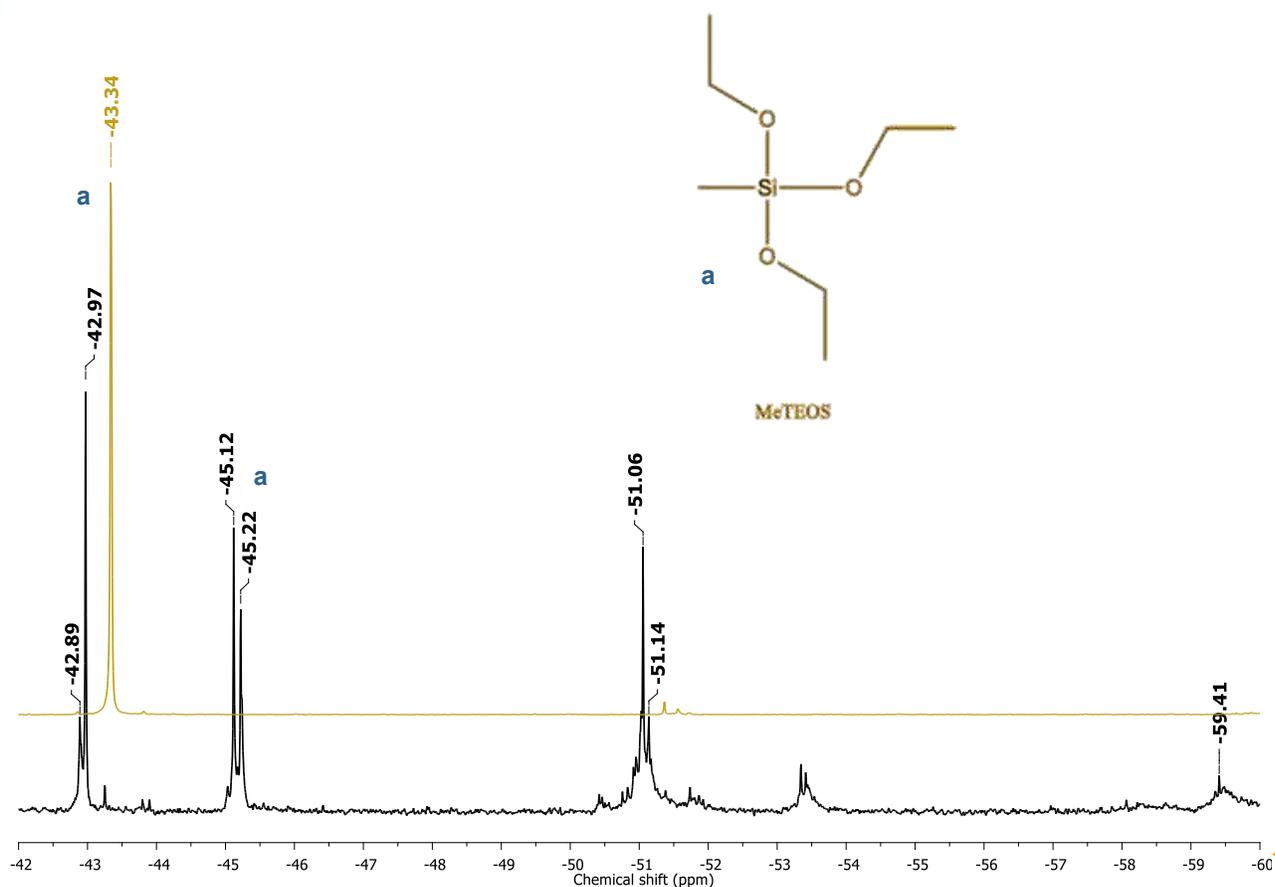


Figura 43. Espectro ^{29}Si RMN en DMSO-d_6 a temperatura ambiente para MeTHEOS obtenido mediante transesterificación directa (TD). En amarillo se muestra el espectro correspondiente al MeTEOS para contraste.

La Figura 43 muestra el espectro de ^{29}Si -RMN. Para MeTEOS se observa únicamente un singlete en -43.34 ppm, lo que significa que sólo una especie de silicio está presente en el compuesto MeTEOS. En el caso de MeTHEOS, las señales en -45.22 y -45.12 ppm (a) indican la formación del producto deseado. Sin embargo, se pueden observar al menos otras 3 señales, además de a, lo que indica que existen 4 especies al igual que THEOS. Dichos desplazamientos químicos corresponden a especies generadas durante la reacción [6], pero esos productos no afectan la reactividad ni la solubilidad del silano, por lo que no es necesario realizar purificación alguna. También es posible observar algunas trazas pertenecientes a MeTEOS sin reaccionar, disminuyendo los rendimientos de reacción (Tabla 3).

En la Figura 44 se presenta un espectro FTIR perteneciente a MeTHEOS.

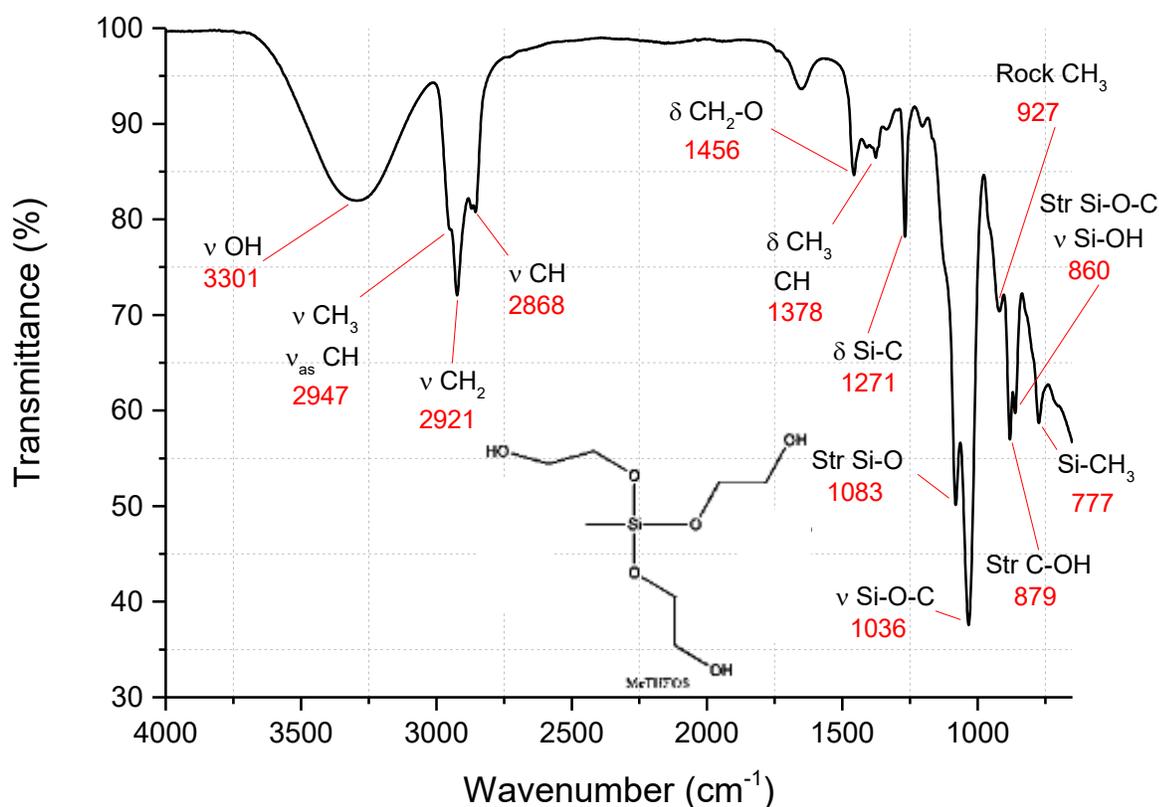


Figura 44. Espectro FTIR en ATR de diamante para MeTHEOS

Las bandas de vibración más importantes asociadas a los grupos funcionales del silano, y que confirman el intercambio de los grupos etoxi del MeTEOS por etilenglicol, para dar lugar a MeTHEOS, son: las bandas en 860 cm⁻¹ y 1036 cm⁻¹, que corresponden al enlace -Si-O-C-; en 879 cm⁻¹, la banda del enlace C-OH correspondiente a las cadenas laterales del compuesto, situación que no existe en TEOS; la señal en 2921 cm⁻¹, asignada al alargamiento del enlace -CH₂-; y en 3301 cm⁻¹ aparece el alargamiento del grupo -OH, que para MeTEOS no sería apreciable. Esto confirma la formación del producto deseado.

4.2. *Preparación y caracterización de las formulaciones híbridas consolidante (THEOS- Qui) e hidrofugante (MeTHEOS- Qui)*

Los híbridos se prepararon con el quitosano comercial y los silanos previamente sintetizados (THEOS y MeTHEOS), tomando base en la metodología descrita por Ileana Bravo en su tesis de maestría [6]. Se prepararon formulaciones al 0.5% tanto para THEOS como para MeTHEOS, en solución de quitosano en ácido acético al 1%. Las formulaciones híbridas THEOS-*Qui* son líquidas, viscosas y un poco amarillentas; en la Figura 45 se muestra el aspecto de algunas de ellas.

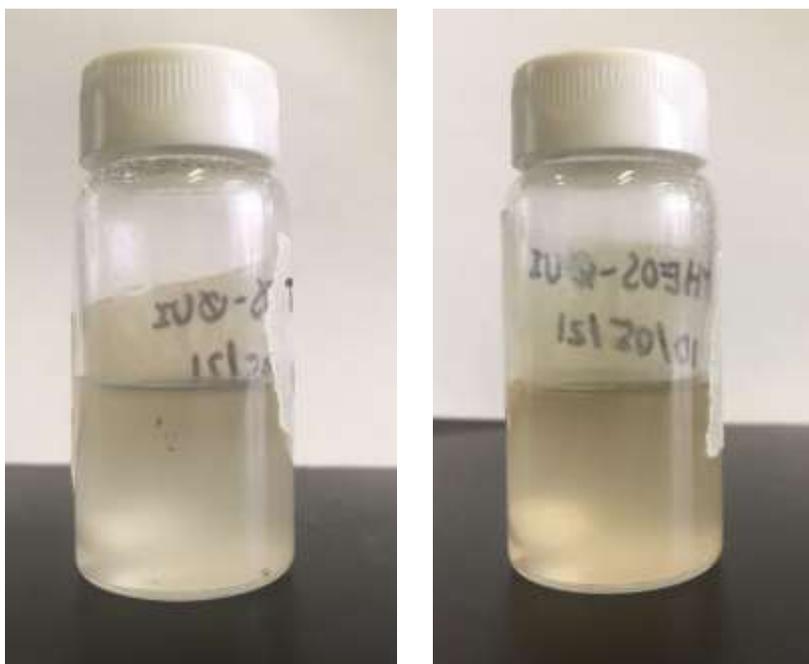


Figura 45. Aspecto de formulaciones THEOS-*Qui*.

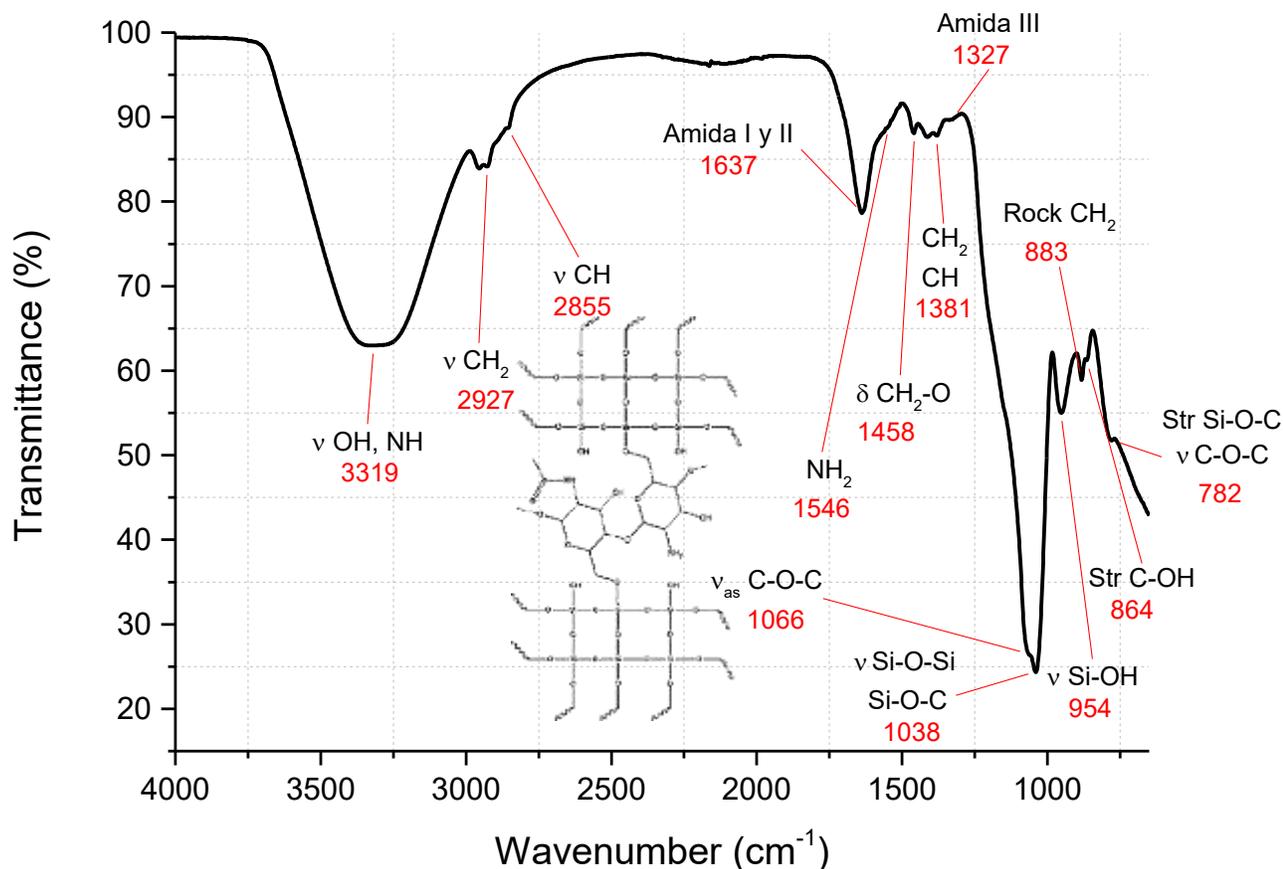


Figura 46. Espectro FTIR en ATR de diamante para THEOS-Qui.

En el espectro FTIR de la Figura 46 la asignación para algunas bandas de vibración para el híbrido THEOS-Qui es la siguiente: 2927 cm^{-1} y 2855 cm^{-1} corresponden al alargamiento de los enlaces C-H que el anillo del quitosano; las señales en 1637 cm^{-1} y 1327 cm^{-1} corresponden a grupos amida del quitosano; la banda en 1038 cm^{-1} se asigna a la red Si-O-Si que se forma por la hidrólisis - condensación del THEOS; en 782 cm^{-1} aparece la vibración correspondiente al enlace -C-O-C-. También se observan grupos hidroxilo en la región de 3300 cm^{-1} aproximadamente; vibración de grupos alquílicos en $2927 - 2855\text{ cm}^{-1}$; grupos amino en 1546 cm^{-1} ; y enlaces Si-O-Si ($1038 - 954\text{ cm}^{-1}$). En la Tabla 4 se enlistan también algunas de las principales bandas vibracionales.

Tabla 4. Principales bandas de vibración para THEOS-Qui.

Pico (cm ⁻¹)	3500-3200	2976	3000-2840	1750	1661	1571	1468	1387
Grupo	-OH estiramiento	-CH ₃ estiramiento	-CH estiramiento	-C=O tensión	Amida I	Amida II	-CH ₂ deformación	-CH ₃ deformación y CH flexión
Pico (cm ⁻¹)	1161	1110-1000	981	812	734			
Grupo	-COC tensión asimétrica	-Si-O-Si- y/o -Si-O-C	-Si-O-Si- y/o -Si-O-C	Silicatos	Silicatos			

Las formulaciones híbridas MeTHEOS-Qui son líquidas y casi transparentes; en la Figura 47 se muestra el aspecto de algunas de ellas.

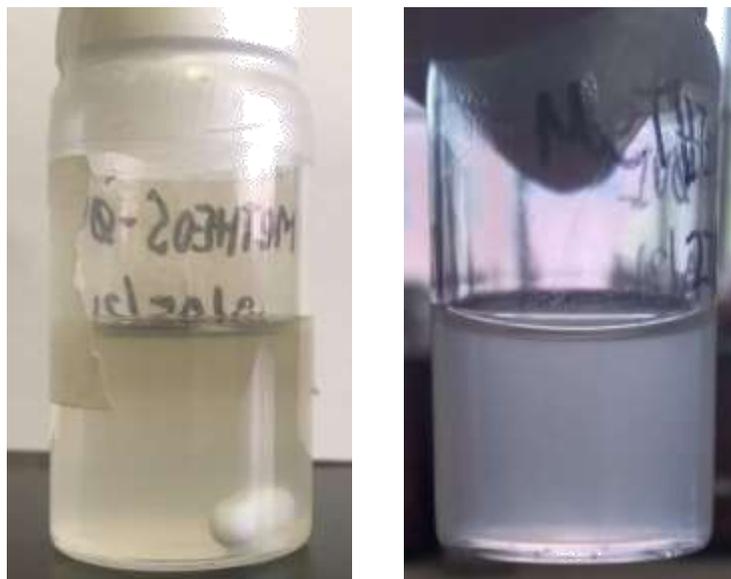


Figura 47. Aspecto de formulaciones MeTHEOS-Qui.

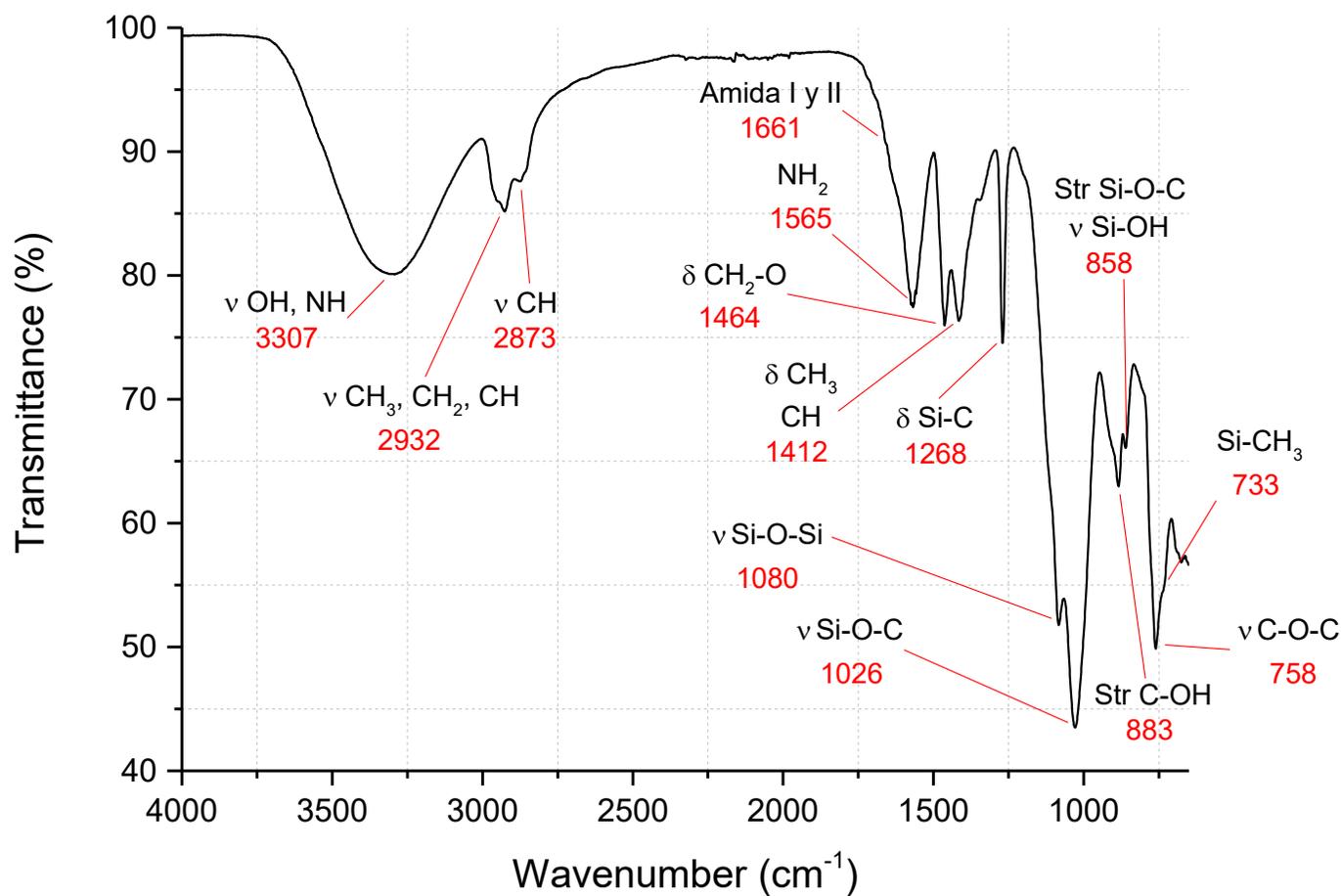


Figura 48. Espectro FTIR en ATR de diamante para MeTHEOS-Qui.

En el espectro FTIR de la Figura 48 la asignación para algunas bandas de vibración para el híbrido MeTHEOS-Qui es la siguiente: la señal en 2932 cm⁻¹ corresponde al alargamiento del enlace -CH₃, y 2873 cm⁻¹ al del enlace -C-H; la banda en 1661 cm⁻¹ pertenece a las amidas primaria y secundaria; el grupo amino aparece en 1565 cm⁻¹; 1412 cm⁻¹ corresponde al grupo -CH₃, a 1268 cm⁻¹ la señal característica a O-Si-CH₃; la banda de -Si-O-Si- aparece en 1080 cm⁻¹, en 858 cm⁻¹ la correspondiente al enlace -Si-OH y a 733 cm⁻¹ el enlace -Si-CH₃. También se observan grupos hidroxilo en la región de 3300 cm⁻¹ aproximadamente. En la Tabla 5 se enlistan también algunas de las principales bandas vibracionales.

Tabla 5. Principales bandas de vibración para MeTHEOS-Qui.

Pico (cm ⁻¹)	3500-3200	2976	3000-2840	1655	1580	1459	1421	1381
Grupo	-OH estiramiento	-CH ₃ estiramiento	-CH estiramiento	Amida I	Amida II	-CH ₂ deformación	-CH ₂ - flexión y CH ₃ deformación	-CH ₃ deformación y CH flexión
Pico (cm ⁻¹)	1312	1270	1110-1000	893	857	769		
Grupo	Amina	-C-Si-O	-Si-O-Si- y/o -Si-O-C	Anillo estiramiento	-Si-OH o COC estiramiento	-Si-CH ₃		

4.3. Evaluación de los materiales antes y después del tratamiento, de acuerdo al método de aplicación: comparación entre brocha y aspersión

Para esta sección es importante recordar las características con las que deben contar un consolidante y un hidrofugante, cuando entran en acción sobre los materiales pétreos a tratar.

- Consolidante:
 - ✓ No modificar el color ni el aspecto de la piedra
 - ✓ Buena distribución, adherencia y penetración en el material
 - ✓ Mejorar la cohesión entre los granos de la piedra
 - ✓ Mejorar las propiedades mecánicas

- Hidrofugante:
 - ✓ No modificar el color ni el aspecto de la piedra
 - ✓ Buena distribución y adherencia sobre el material
 - ✓ Evitar la pérdida de cohesión entre los granos de la piedra
 - ✓ No disminuir las propiedades mecánicas
 - ✓ Formación de película con propiedades hidrófobas

- ✓ Reducción del tamaño de poro

4.3.1. *Materiales silíceos: cantera rosa y cantera gris*

En la revisión bibliográfica mostrada en la sección 1.1.4 quedó bien establecido que la cantidad de formulación empleada para el tratamiento de los materiales pétreos, y su acción consolidante o hidrofugante, pueden depender entre otros factores, del procedimiento de aplicación, por lo tanto es importante tomarlo en cuenta.

En la sección 3.4 se describió el procedimiento llevado a cabo para la aplicación de los tratamientos consolidante (THEOS-Qui) e hidrofugante (MeTHEOS-Qui) sobre los materiales pétreos, para cada una de las dos técnicas elegidas: brocha y aspersión (aerógrafo).

La cantidad de producto consumido para los dos tipos de cantera, se obtuvo a través de la diferencia de masa del recipiente con la formulación antes y después del tratamiento. Esta cuantificación es de gran utilidad, ya que es la forma más sencilla de brindar información en cuanto la cantidad de producto se refiere [35]. En cuanto a la cantidad de producto absorbido para cada cantera, se calculó utilizando la diferencia de masa entre las muestras antes y después de 1 mes de aplicados los tratamientos. Es importante mencionar que esta información es estimada, y además depende de factores como las dimensiones de la superficie a tratar, la porosidad de los materiales pétreos y de la capacidad de absorción de los mismos, de manera que algunos productos tienen mayor capacidad de penetrar dentro de ciertos materiales. Sin embargo, los datos pueden ser de utilidad cuando se analizan los resultados en conjunto.

En conclusión, la cantidad de producto absorbido y consumido dependen no sólo de las propiedades físicas y químicas del mismo, sino también de su modo de aplicación, y por supuesto de algunas características del material pétreo, sobre todo de su espacio poroso. Esta información es importante, ya que la cantidad de formulación absorbida tendrá influencia dentro de la piedra, principalmente en cuanto a la profundidad de penetración, y al aumento se la dureza, resistencia y otras propiedades mecánicas.

En la Tabla 6 se muestra la cantidad de formulación consolidante utilizada con cada técnica de aplicación para el caso de ambas canteras. Aunque no existe una diferencia considerable, se puede observar que la cantidad utilizada con la técnica de brocha es 1.05 veces mayor que la empleada por aspersión, por lo tanto, el rendimiento del híbrido THEOS-Qui resulta mejor utilizando el aerógrafo.

Tabla 6. Cantidad de formulación THEOS-Qui utilizada con las técnicas de brocha y aspersión, para el tratamiento consolidante de las canteras.

Formulación consolidante	Muestras tratadas	Técnica	Cantidad utilizada (g)
THEOS-QUI 2 THEOS-QUI 4	Sóstenes y Compañía	Brocha (B)	12.6973
THEOS-QUI 6 THEOS-QUI 7	Sóstenes y Compañía	Aspersión (A)	12.0876

En la Tabla 7 se muestra la cantidad de formulación consolidante absorbida por cada cantera tratada con los dos distintos métodos de aplicación. Se muestra la cantidad en gramos, y entre paréntesis la cantidad expresada en % en peso de la muestra pétreo.

Tabla 7. Cantidad de formulación THEOS-Qui absorbida con las técnicas de brocha y aspersión, para el tratamiento consolidante de las canteras.

Material pétreo	Técnica de aplicación	Producto absorbido (THEOS-Qui) (g)
Cantera gris (Compañía)	Brocha	0.2291 (0.19%)
	Aspersión	0.1604 (0.12 %)
Cantera rosa (Sóstenes)	Brocha	0.8694 (0.44%)
	Aspersión	0.0258 (0.01%)

En la Tabla 8 se muestra la cantidad de formulación hidrofugante utilizada con cada técnica de aplicación para el caso de ambas canteras. En este caso, se puede observar que ahora la cantidad utilizada

con la técnica de aspersión es mayor en 1.06 veces, por lo tanto, el rendimiento del híbrido MeTHEOS- Qui es mejor si se utiliza la brocha

Tabla 8. Cantidad de formulación MeTHEOS-Qui utilizada con las técnicas de brocha y aspersión, para el tratamiento hidrofugante de las canteras.

Formulación hidrofugante	Muestras tratadas	Técnica	Cantidad utilizada (g)
MeTHEOS-QUI 1	Compañía, Sóstenes	Brocha (B)	9.7505
MeTHEOS-QUI 3	Compañía, Sóstenes	Aspersión (A)	10.3147

En la Tabla 9 se muestra la cantidad de formulación hidrofugante absorbida por cada cantera tratada con los dos distintos métodos de aplicación.

Tabla 9. Cantidad de formulación THEOS-Qui absorbida con las técnicas de brocha y aspersión, para el tratamiento consolidante de las canteras.

Material pétreo	Técnica de aplicación	Producto absorbido (MeTHEOS-Qui) (g)
Cantera gris (Compañía)	Brocha	0.1741 (0.14%)
	Aspersión	0.0985 (0.08%)
Cantera rosa (Sóstenes)	Brocha	0.8171 (0.40%)
	Aspersión	0.0179 (0.01%)

Con base en la cantidad de producto consumido es posible concluir que el método por aspersión resulta más favorable para aplicar consolidante, y la brocha para aplicar hidrofugante. Sin embargo, esto es solo una pequeña aproximación y lo ideal sería llevar a cabo un análisis más profundo, ya que a pesar de las similitudes que puedan presentar las muestras de cantera, características como la porosidad de cada una, así como la diferencia de viscosidad entre las formulaciones consolidante e hidrofugante, pueden

jugar también un papel muy importante en la elección correcta del método de aplicación de los productos híbridos sobre los materiales pétreos.

Es importante resaltar el hecho de que ambos tipos de cantera absorben una cantidad muy baja de formulación, por lo tanto, es posible llevar a cabo los tratamientos usando cantidades pequeñas de formulación.

4.3.1.1. Aspecto

Como se mencionó en la parte introductoria y al inicio de esta sección, una característica muy importante con la que deben contar las formulaciones consolidantes e hidrofugantes, es no modificar el aspecto estético de los materiales pétreos tratados, es decir, que a simple vista y mediante el análisis de técnicas de imagen, no se aprecien diferencias importantes en el aspecto ni en el color de las muestras al hacer una comparación entre antes y después de haber sido tratadas con las formulaciones.

A continuación se presenta la evaluación del aspecto de las muestras de cantera (rosa y gris) para antes y después de haberles aplicado tratamientos consolidante e hidrofugante, y la comparación entre el uso de las técnicas de brocha y aspersion para ambos tipos de tratamiento.

4.3.1.1.1. Fotografías

4.3.1.1.2. Microscopía óptica

En la Figuras 49 y 50 se muestran las fotografías y las imágenes de microscopía óptica (MO) para muestras de cantera rosa y gris (Sóstenes y Compañía respectivamente) tratadas con brocha y por aspersion, antes y después de aplicado el tratamiento consolidante THEOS-Qui.

En las fotografías pertenecientes a las muestras de cantera rosa antes de aplicarles tratamiento (Figura 49a1 y c1) se observa que el material pétreo presenta un color entre rosa claro y salmón, con manchas de un tono más oscuro de rosa, guinda o incluso café, debido a los óxidos de hierro presentes en la composición de la piedra; también se observan algunas manchas de color blanco debido principalmente a la sílice y al cuarzo del material; se aprecia poco porosa y con algunos defectos superficiales en casi todas las caras de las probetas. Mientras que en las imágenes MO (Figura 49a2 y c2),

entre los tonos rosa claro o salmón propios del material, se puede ver con más claridad el color blancuzco de la sílice y del cuarzo, con mayor o menor intensidad según la probeta.

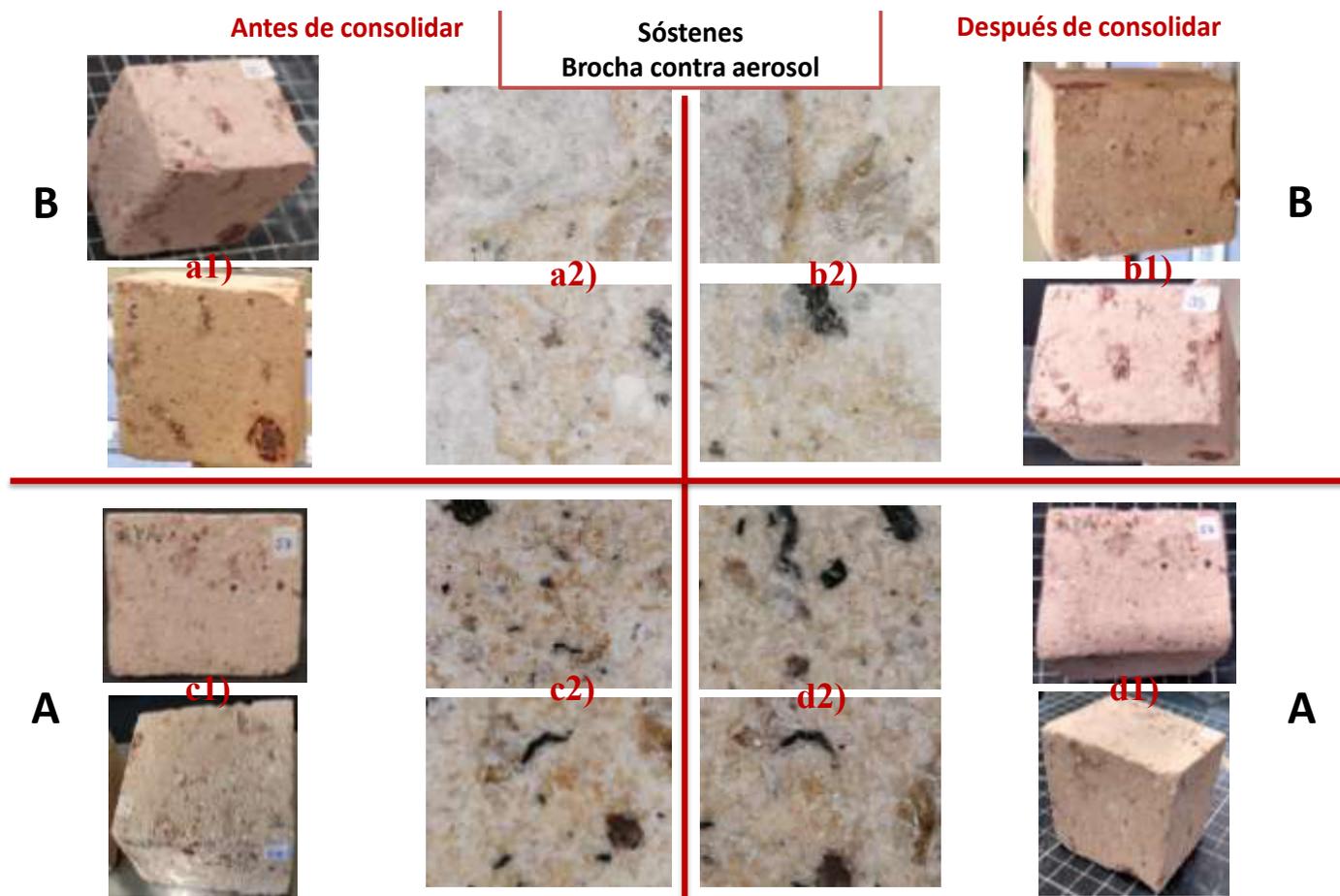


Figura 49. Fotografías e imágenes MO pertenecientes a muestras de cantera rosa (Sóstenes) tratadas con consolidante THEOS-Qui. a1) Fotografías antes de aplicar tratamiento con brocha; a2) Imágenes MO antes de aplicar tratamiento con brocha; b1) Fotografías después de aplicar tratamiento con brocha; b2) Imágenes MO después de aplicar tratamiento con brocha; c1) Fotografías antes de aplicar tratamiento con aerógrafo; c2) Imágenes MO antes de aplicar tratamiento con aerógrafo; d1) Fotografías después de aplicar tratamiento con aerógrafo; d2) Imágenes MO después de aplicar tratamiento con aerógrafo.

Al cabo de 1 mes de haberles aplicado el tratamiento consolidante con la formulación THEOS-Qui, se puede apreciar que no existen modificaciones o diferencias importantes en el aspecto de las piedras.

En las fotografías tanto de las muestras a las que se les aplicó tratamiento con brocha como por aspersión (Figura 49b1 y d1), se observa que siguen presentando su color rosa claro y salmón, con las manchas oscuras y blancas. Las imágenes MO (Figura 49b2 y d2) se aprecian casi iguales a las de antes del tratamiento; se sigue observando el color blancuzco, que ahora, además de deberse únicamente a la sílice y al cuarzo propios de la piedra, podría ser también debido a la sílice de la formulación depositándose sobre el material pétreo.

Las fotografías pertenecientes a las muestras de cantera gris antes de aplicarles tratamiento (Figura 50a1 y c1) muestran que la piedra es de color gris claro, con algunas manchas café oscuro y algunas otras de color blanco, debido a los óxidos de hierro, y a la sílice y cuarzo presentes en su composición, respectivamente; se aprecia más porosa, opaca y menos compacta que la cantera rosa, y con muy pocos defectos superficiales en las caras de las probetas. Mientras que en las imágenes MO (Figura 50a2 y c2) se puede ver el mismo color blancuzco de la sílice y cuarzo, que en las muestras de cantera rosa, pero en mayor proporción.

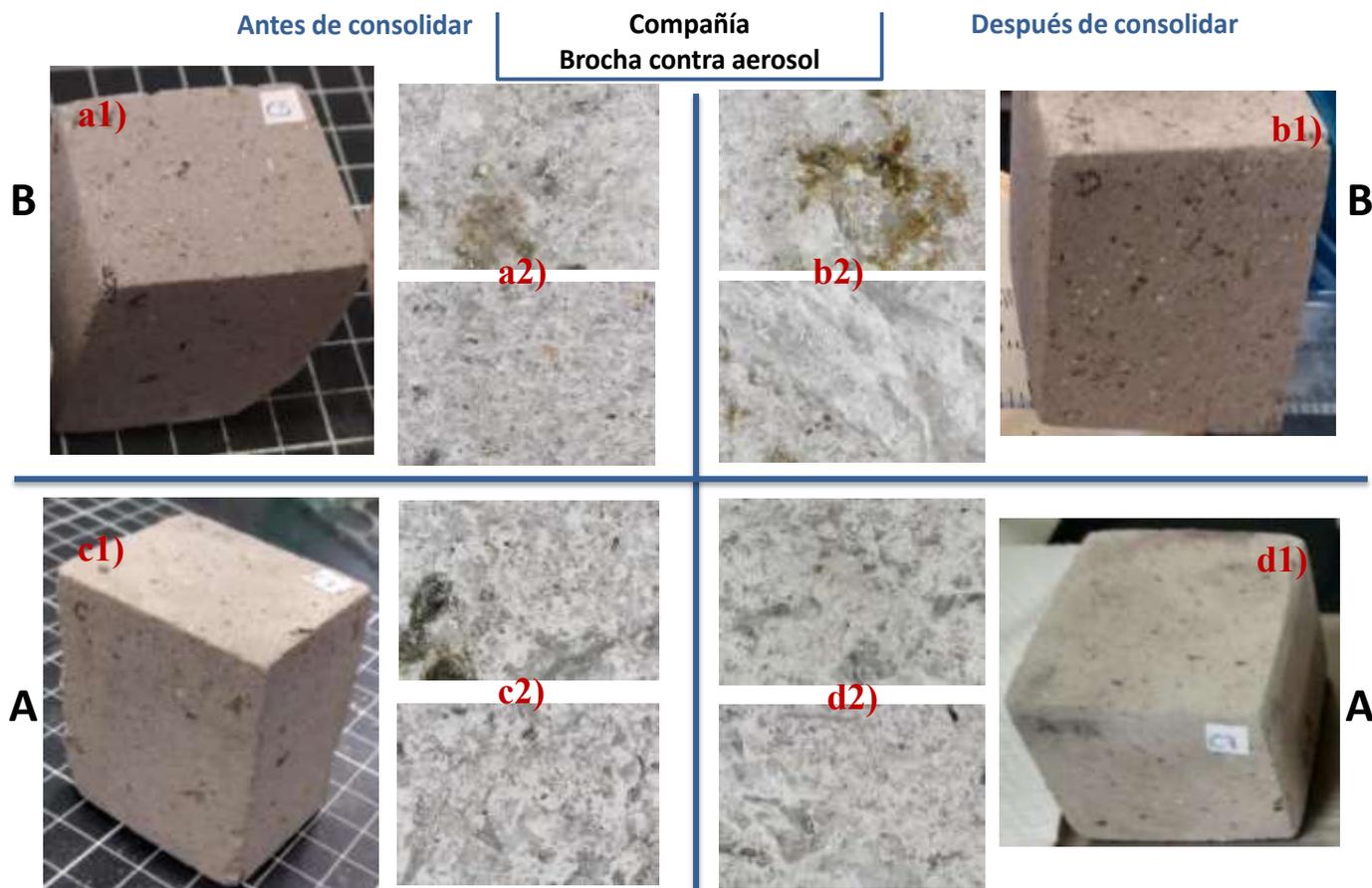


Figura 50. Fotografías e imágenes MO pertenecientes a muestras de cantera gris (Compañía) tratadas con consolidante THEOS-Qui. a1) Fotografías antes de aplicar tratamiento con brocha; a2) Imágenes MO antes de aplicar tratamiento con brocha; b1) Fotografías después de aplicar tratamiento con brocha; b2) Imágenes MO después de aplicar tratamiento con brocha; c1) Fotografías antes de aplicar tratamiento con aerógrafo; c2) Imágenes MO antes de aplicar tratamiento con aerógrafo; d1) Fotografías después de aplicar tratamiento con aerógrafo; d2) Imágenes MO después de aplicar tratamiento con aerógrafo.

1 mes después de haberles aplicado el tratamiento consolidante con la formulación THEOS-Qui, no existen modificaciones o diferencias importantes en el aspecto de las piedras. En las fotografías tanto de las muestras a las que se les aplicó tratamiento con brocha como por aspersión (Figura 50b1 y d1), se observa que siguen presentando su color gris claro con las manchas oscuras y blancas. En las imágenes MO (Figura 50b2 y d2) se sigue observando el color blancuzco de la sílice y el cuarzo de la piedra, pero ahora pareciera que algunos de los pequeños poros del material pétreo se comienzan a cubrir con la formulación aplicada.

En la Figuras 51 y 52 se muestran las fotografías y las imágenes de microscopía óptica (MO) para las muestras de cantera rosa y gris (Sóstenes y Compañía respectivamente) tratadas con brocha y por aspersión, antes y después de aplicado el tratamiento hidrofugante MeTHEOS-Qui. Ya se ha descrito el aspecto de ambos materiales pétreos antes del tratamiento (Figuras 49a1 y c1, y 50a1 y c1)

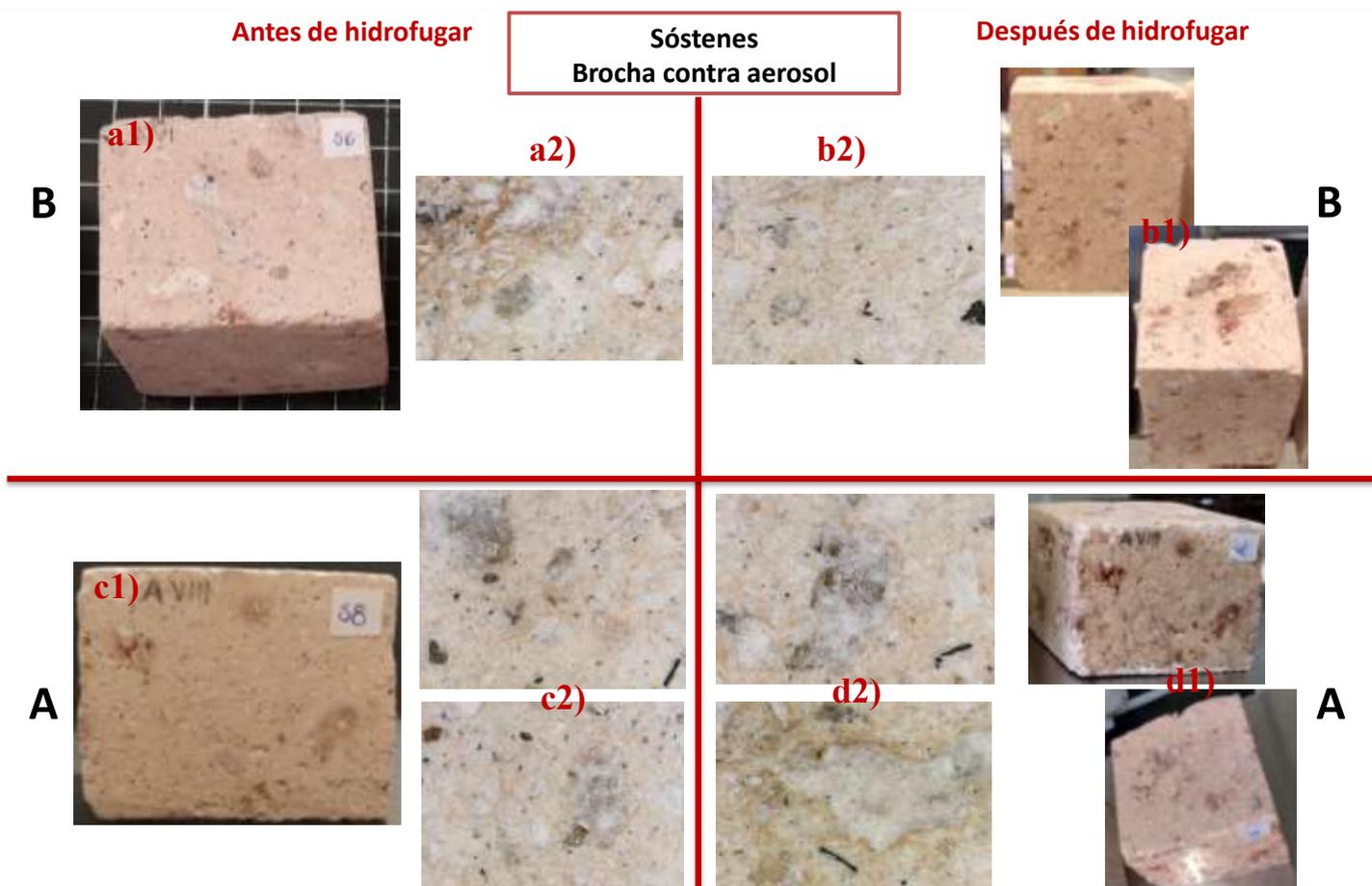


Figura 51. Fotografías e imágenes MO pertenecientes a muestras de cantera rosa (Sóstenes) tratadas con hidrofugante MeTHEOS-Qui. a1) Fotografías antes de aplicar tratamiento con brocha; a2) Imágenes MO antes de aplicar tratamiento con brocha; b1) Fotografías después de aplicar tratamiento con brocha; b2) Imágenes MO después de aplicar tratamiento con brocha; c1) Fotografías antes de aplicar tratamiento con aerógrafo; c2) Imágenes MO antes de aplicar tratamiento con aerógrafo; d1) Fotografías después de aplicar tratamiento con aerógrafo; d2) Imágenes MO después de aplicar tratamiento con aerógrafo.

Pasado 1 mes de haberles aplicado el tratamiento con la formulación hidrofugante MeTHEOS-Qui, se puede apreciar que no existen modificaciones o diferencias importantes en el aspecto de las piedras.

En las fotografías se observa que las muestras a las que se les aplicó tanto tratamiento con brocha como por aspersión (Figura 51b1 y d1), siguen presentando su color rosa claro y salmón, con las manchas rosa oscuro, guindas o cafés de los óxidos de hierro, así como las manchas blancas de sílice y cuarzo en la composición del material pétreo. En las imágenes MO (Figura 51b2 y d2) se sigue observando el color blaucuzco que ahora también puede deberse a la sílice de la formulación aplicada.

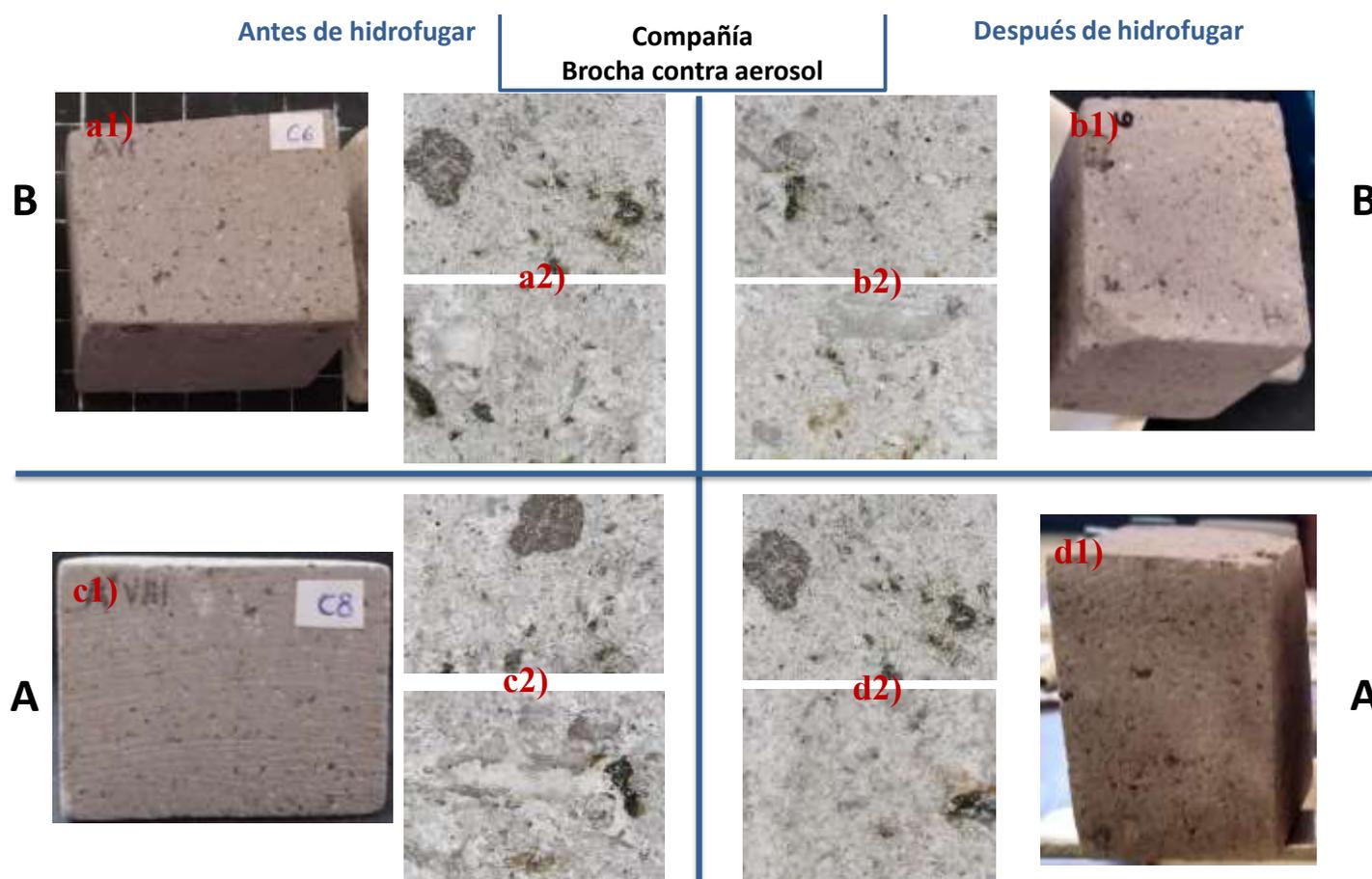


Figura 52. Fotografías e imágenes MO pertenecientes a muestras de cantera gris (Compañía) tratadas con hidrofugante MeTHEOS-Qui. a1) Fotografías antes de aplicar tratamiento con brocha; a2) Imágenes MO antes de aplicar tratamiento con brocha; b1) Fotografías después de aplicar tratamiento con brocha; b2) Imágenes MO después de aplicar tratamiento con brocha; c1) Fotografías antes de aplicar tratamiento con aerógrafo; c2) Imágenes MO antes de aplicar tratamiento con aerógrafo; d1) Fotografías después de aplicar tratamiento con aerógrafo; d2) Imágenes MO después de aplicar tratamiento con aerógrafo.

Luego de un 1 mes de haber aplicado el tratamiento con la formulación hidrofugante MeTHEOS- Qui se puede ver en las fotografías tanto de las muestras a las que se les aplicó tratamiento con brocha como por aspersión (Figura 52b1 y d1), que las piedras siguen presentando el color gris claro con las manchas oscuras y blancas de sus componentes. En las imágenes MO (Figura 50b2 y d2) se sigue observando el color blancuzco de la sílice y el cuarzo, y de la formulación aplicada cubriendo algunos poros del material pétreo.

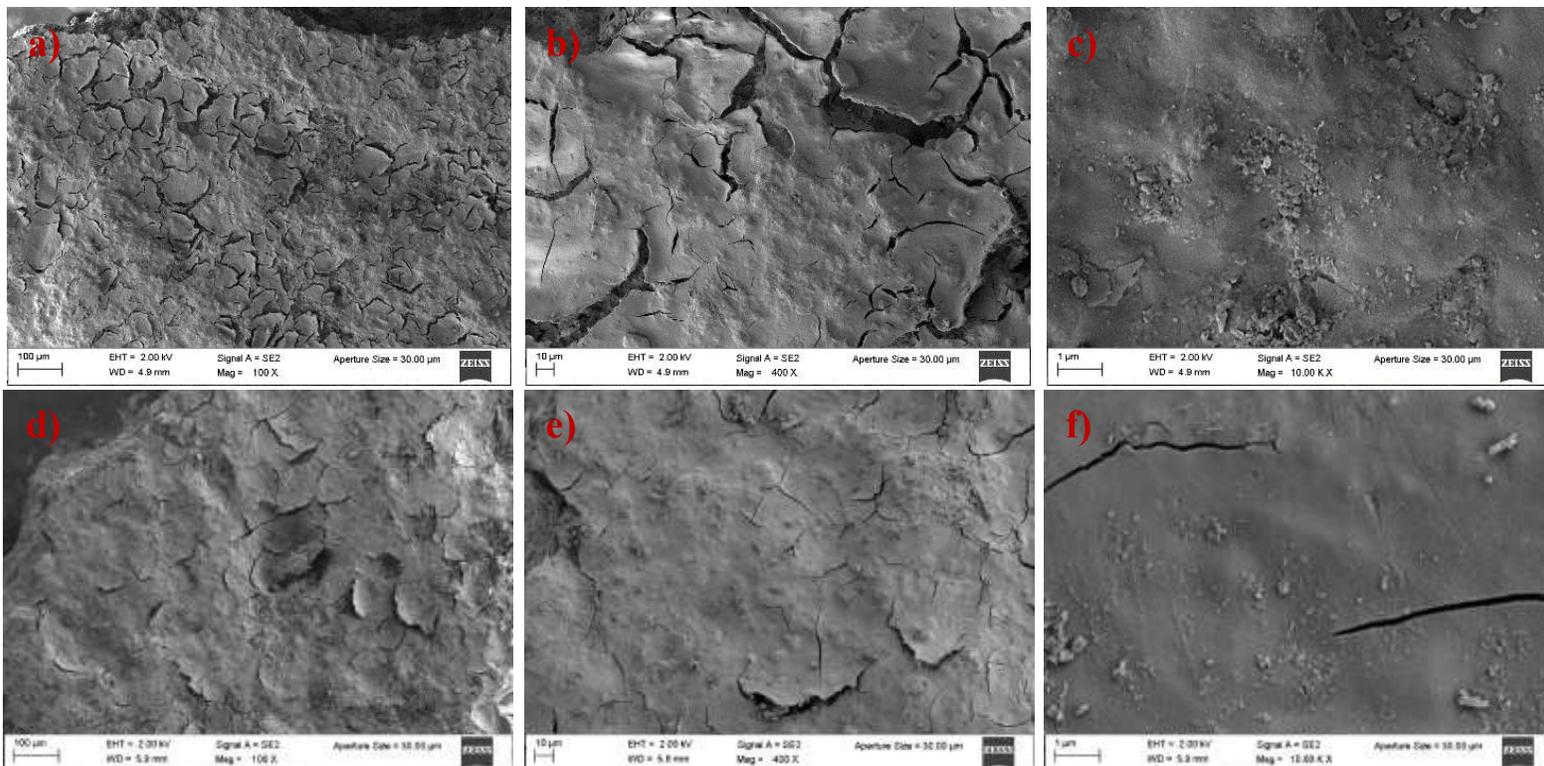
Al comparar las imágenes de fotografías y microscopía óptica de las muestras de cantera rosa y gris (Sóstenes y Compañía respectivamente) consolidadas e hidrofugadas con brocha y por aspersión, antes de haberles aplicado el tratamiento y después de 1 mes de aplicarlo, se puede observar que no existen diferencias importantes en el aspecto de las piedras. Las diferencias apenas perceptibles en las imágenes MO, pueden estarse debiendo a la presencia de la sílice de las formulaciones; y en el caso de los materiales hidrofugados, a la formación de una película sobre la superficie de las piedras, aspecto que deben cumplir las formulaciones destinadas a dar tratamiento hidrofugante. Esto para ambos métodos de aplicación.

En conclusión, se requiere de un análisis más profundo para determinar si existen cambios estéticos o no en los materiales pétreos después de darles tratamiento, y para determinar también que método puede estar funcionando mejor para cada tipo de piedra; para ello se hablará más adelante de imágenes SEM y colorimetría. Hasta el momento se podría determinar que las formulaciones al menos parecen estarse depositando sobre la superficie de las muestras cantera.

4.3.1.1.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En la Figura 53 se muestran micrografías SEM a 3 diferentes magnificaciones, 100 X, 400 X y 10000 X, para regiones pertenecientes a muestras de cantera rosa (Sóstenes) tratadas con brocha (a-c) y por aspersión (d-f), pasado 1 mes de aplicado el tratamiento con la formulación consolidante THEOS- Qui.

Sóstenes consolidada - Brocha



Sóstenes consolidada - Aspersión

Figura 53. Imágenes SEM para muestras de cantera rosa (Sóstenes) después (1 mes) de aplicar tratamiento consolidante THEOS-Qui. a) 100 X, tratamiento aplicado con brocha; b) 400 X, tratamiento aplicado con brocha; c) 10 000 X, tratamiento aplicado con brocha; d) 100 X, tratamiento aplicado con aerógrafo; e) 400 X, tratamiento aplicado con aerógrafo; f) 10 000 X, tratamiento aplicado con aerógrafo.

Se pueden observar algunas diferencias en las micrografías entre ambas técnicas empleadas para dar tratamiento.

En la micrografía con el aumento de 100 X de la muestra a la que se le aplicó tratamiento con brocha (Figura 53a) se observan bastantes grietas distribuidas en la superficie de la región mostrada, que luego con la magnificación a 400 X (Figura 53b) se aprecian con mayor claridad. Parece ser debido al consolidante depositado sobre la superficie, comenzando a agrietarse. En las micrografías a 100 X y 400

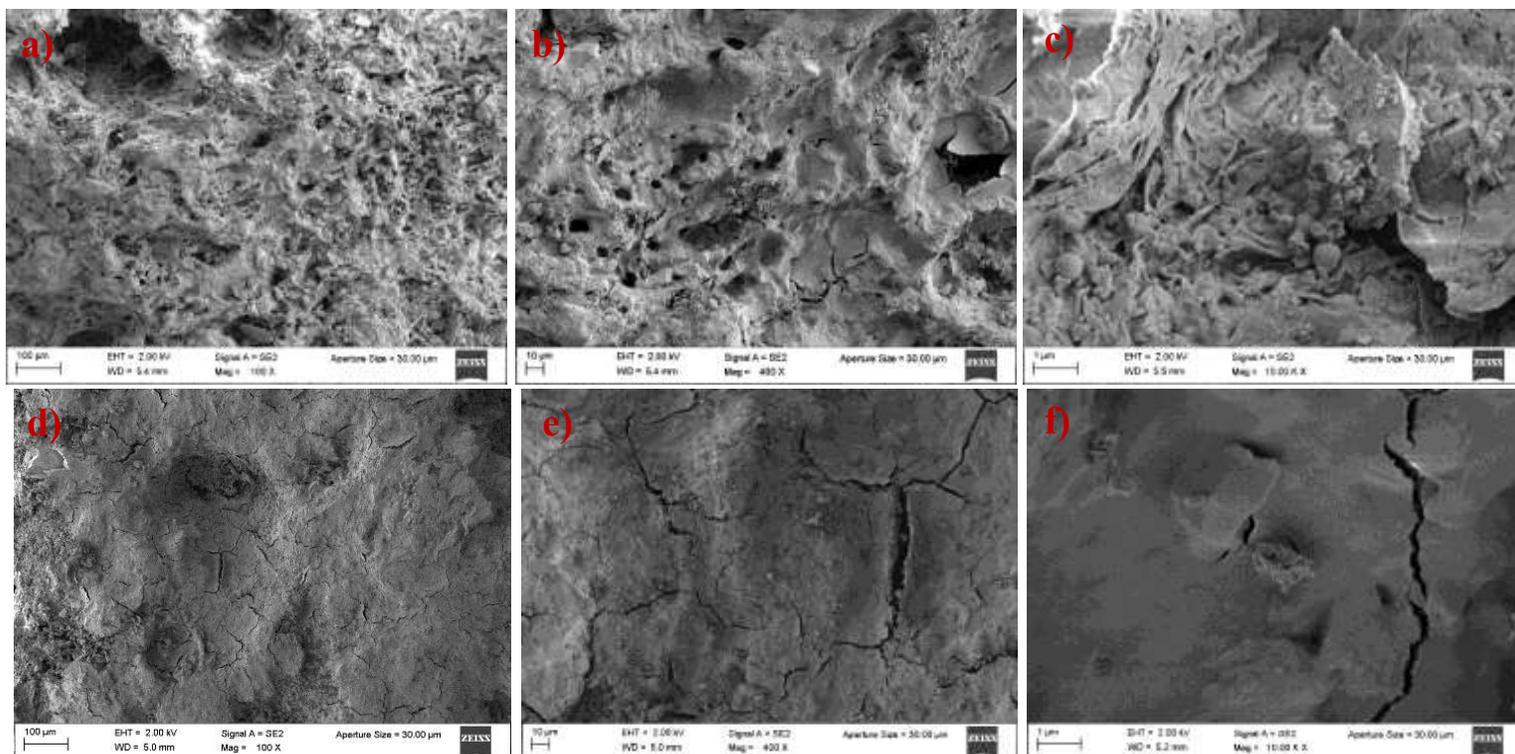
X de Sóstenes tratada con el aerógrafo (Figura 53d y e), se observa una menor cantidad de grietas, además de que tienen un menor tamaño y algunas con menor profundidad.

Para el aumento de 10 000 X de la piedra consolidada con brocha (Figura 53c) ya no se aprecia agrietamiento. Ahora se distinguen algunas zonas donde pareciera estarse concentrando mayor cantidad de la formulación aplicada, en forma de granos o fragmentos de diferente tamaño. Por otro lado, en la consolidada con aerógrafo (Figura 53f) se observan un par de grietas, e igualmente hábitos cristalinos en forma granular [84] o de fragmentos de la formulación THEOS-Qui, pero en menor cantidad que en Sóstenes tratada con brocha. También se observa mayor uniformidad en relación al depósito del material.

Por lo tanto, con base en lo observado en la región mostrada en las micrografías de las piedras tratadas, se podría concluir que la técnica por aspersión para la aplicación del consolidante sobre muestras de cantera rosa resulta mejor que la aplicación con brocha, ya que hasta el momento, aunque ambas parecen mostrar una distribución uniforme del recubrimiento sobre la superficie de los materiales pétreos, en las imágenes SEM de los que se trataron con el aerógrafo, se observa menor agrietamiento, grietas más pequeñas y menos profundas, así como mejor distribución o bien, más uniforme, del material THEOS-Qui. En las imágenes MO también se observó de manera muy aproximada y superficial, que al usar aspersión como método de aplicación, aparentemente existe mayor distribución del híbrido sobre el material pétreo.

En la Figura 54 se muestran las micrografías SEM a 3 diferentes magnificaciones, 100 X, 400 X y 10000 X, para muestras de cantera gris (Compañía) tratadas con brocha (a-c) y por aspersión (d-f), después de 1 mes de aplicado el tratamiento con la formulación consolidante THEOS-Qui.

Compañía consolidada - Brocha



Compañía consolidada - Aspersión

Figura 54. Imágenes SEM para muestras de cantera gris (Compañía) después (1 mes) de aplicar tratamiento consolidante THEOS- Qui. a) 100 X, tratamiento aplicado con brocha; b) 400 X, tratamiento aplicado con brocha; c) 10 000 X, tratamiento aplicado con brocha; d) 100 X, tratamiento aplicado con aerógrafo; e) 400 X, tratamiento aplicado con aerógrafo; f) 10 000 X, tratamiento aplicado con aerógrafo.

En las micrografías SEM de las muestras de cantera gris consolidadas con brocha y por aspersión, igualmente se observan algunas diferencias entre las técnicas empleadas, al comparar los distintos aumentos.

En las micrografía con aumento de 100 X y 400 X de la muestra a la que se le aplicó tratamiento con brocha (Figura 54a y b) se observan algunas grietas de la formulación depositada sobre la superficie del material pétreo. También puede apreciarse que el consolidante se deposita de manera no uniforme sobre la región mostrada del material; se observan fragmentos grandes en ciertas zonas, o bien, hábitos en

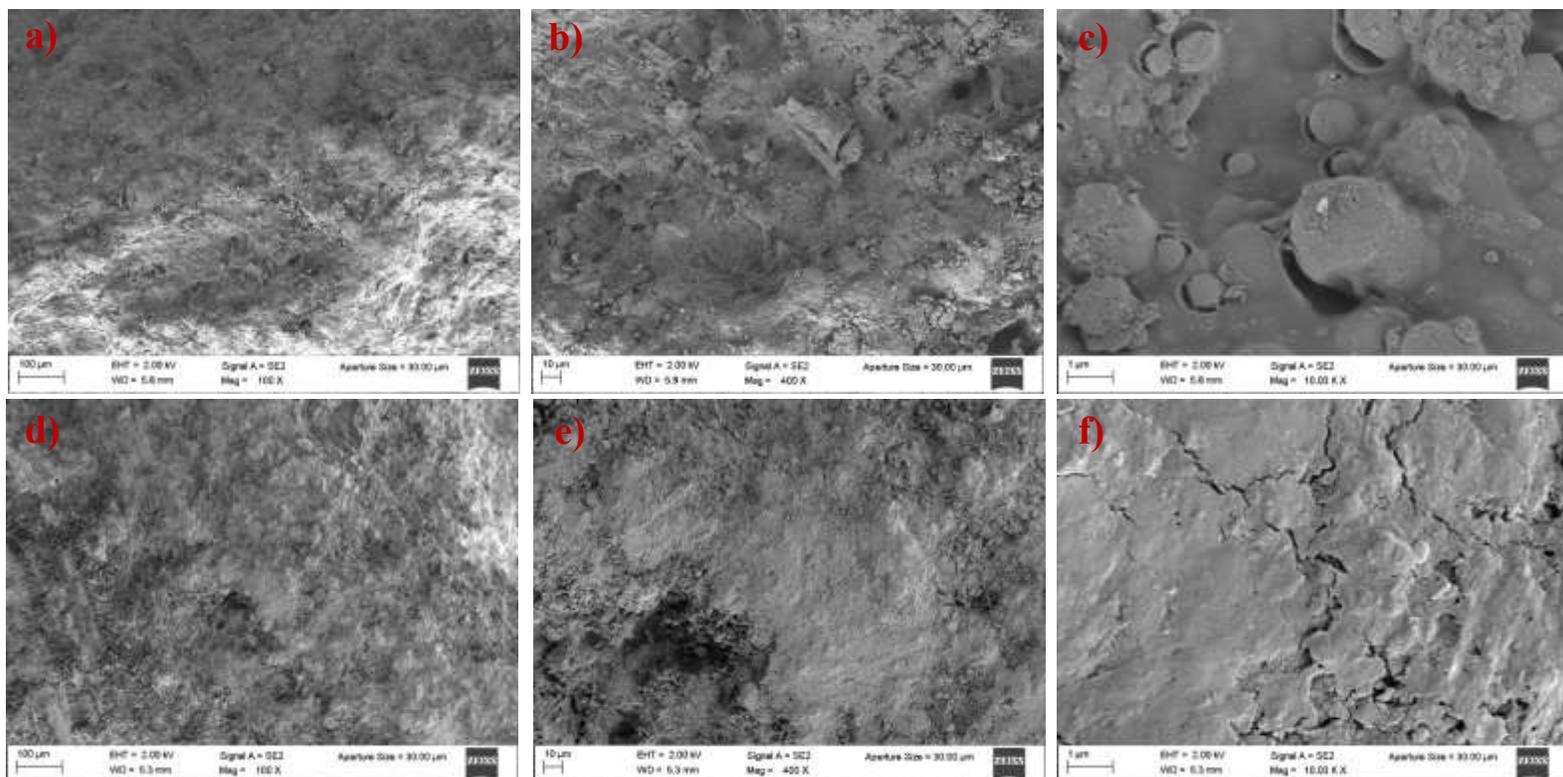
forma granular [84]. En el aumento de 10000 X se observa lo mismo que con la de 400 X pero con mayor detalle, además de algunos hábitos en forma fibrosa.

De forma muy diferente, en las micrografías de las muestras tratadas con el aerógrafo, se observa una mayor cantidad de grietas, primero a 100 X (Figura 54d) y con mayor detalle a 400 X (Figura 54e); sin embargo, se aprecian mucha menor cantidad y tamaño de fragmentos de la formulación, que en las muestras tratadas con brocha. Para el aumento de 10 000 X de la piedra consolidada con aerógrafo (Figura 54f) se observa una grieta grande, y al parecer una distribución más uniforme en relación al depósito del material.

Por lo tanto, se podría concluir que al igual que para la cantera rosa, el método por aspersión para la aplicación del consolidante sobre cantera gris resulta mejor que la aplicación con brocha, ya que hasta el momento, el uso de este método parece resultar en una distribución más uniforme del híbrido THEOS-Qui sobre la superficie del material pétreo. En las imágenes MO se observó de manera aproximada, que con ambos métodos de aplicación comenzaban a rellenarse o cubrirse algunos poros del material.

En la Figura 55 se muestran las micrografías SEM para las muestras de cantera rosa tratadas con brocha (a-c) y por aspersión (d-f), pasado 1 mes de aplicado el tratamiento con la formulación hidrofugante MeTHEOS-Qui.

Sóstenes hidrofugada - Brocha



Sóstenes hidrofugada - Aerógrafo

Figura 55. Imágenes SEM para a muestras de cantera rosa (Sóstenes) después (1 mes) de aplicar tratamiento hidrofugante MeTHEOS-Qui. a) 100 X, tratamiento aplicado con brocha; b) 400 X, tratamiento aplicado con brocha; c) 10 000 X, tratamiento aplicado con brocha; d) 100 X, tratamiento aplicado con aerógrafo; e) 400 X, tratamiento aplicado con aerógrafo; f) 10 000 X, tratamiento aplicado con aerógrafo.

Las diferencias entre ambas técnicas empleadas para dar tratamiento, observadas en las micrografías son las siguientes:

En la micrografía con aumento de 100 X de la muestra a la que se le aplicó tratamiento con brocha (Figura 55a) se observa que aparentemente la formulación MeTHEOS-Qui se encuentra distribuida de forma muy uniforme sobre la superficie de la región mostrada, que luego con la magnificación a 400 X (Figura 55b) se aprecia con mayor detalle, sin embargo también pueden verse algunos granos del hidrofugante concentrados en ciertas zonas. En la magnificación de 10 000 X también se observan algunos

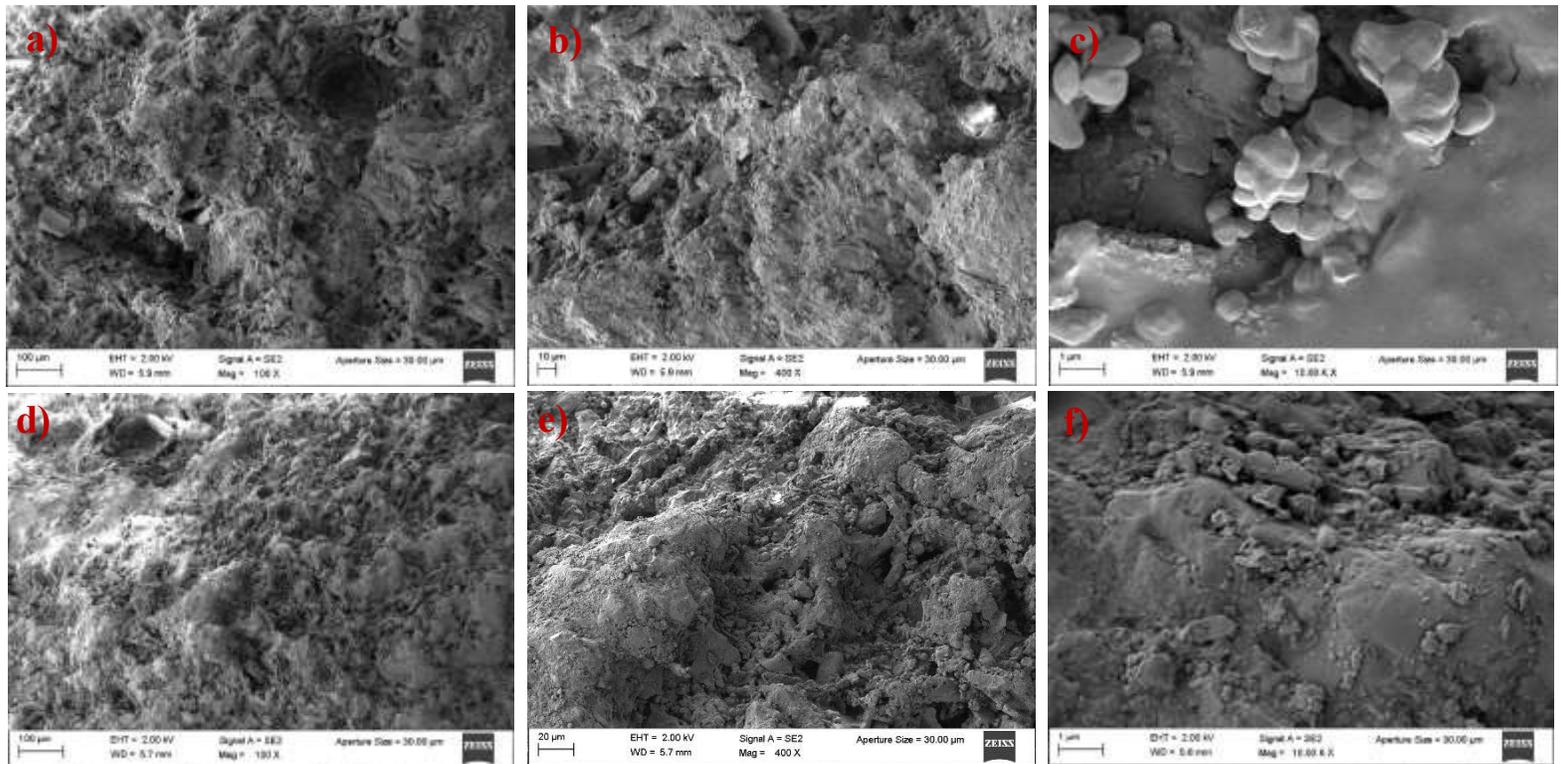
aglomerados de formulación pero con forma de platillos de distintos tamaños; se sigue apreciando una distribución uniforme sobre la superficie de la piedra.

En las micrografías a 100 X y 400 X de Sóstenes tratada con el aerógrafo (Figura 55d y e), similar a lo observado en la piedra tratada con brocha, es posible apreciar una aparente distribución uniforme del híbrido sobre el material pétreo. Sin embargo, para el aumento de 10000 X (Figura 55f) se observan algunas grietas, y zonas con mayor concentración de la formulación MeTHEOS-Qui.

Dado que en las magnificaciones de 100 X y 400 X, el depósito de la formulación sobre la superficie de la piedra parece darse de forma bastante similar con ambas técnicas, en este caso se podría concluir principalmente con base en las micrografías SEM en el aumento de 10 000 X. La técnica por aspersión para la aplicación del hidrofugante sobre muestras de cantera rosa resulta mejor que la aplicación con brocha, aunque ambas muestran una distribución bastante uniforme sobre la superficie de lo material pétreo. En las imágenes MO también se observó de manera muy aproximada, que aparentemente existe mayor depósito del híbrido sobre el material al usar aspersión como método de aplicación

Finalmente en la Figura 56 se muestran las micrografías SEM para muestras de cantera gris tratadas con brocha (a-c) y por aspersión (d-f), después de 1 mes de aplicado el tratamiento con la formulación consolidante THEOS-Qui.

Compañía hidrofugada - Brocha



Compañía hidrofugada - Aspersión

Figura 56. Imágenes SEM para muestras de cantera gris (Compañía) después (1 mes) de aplicar tratamiento hidrofugante MeTHEOS-Qui. a) 100 X, tratamiento aplicado con brocha; b) 400 X, tratamiento aplicado con brocha; c) 10 000 X, tratamiento aplicado con brocha; d) 100 X, tratamiento aplicado con aerógrafo; e) 400 X, tratamiento aplicado con aerógrafo; f) 10 000 X, tratamiento aplicado con aerógrafo.

En las micrografías con aumento de 100 X y 400 X (Figura 56a y b) de la muestra a la que se le aplicó tratamiento con brocha, se observa que la formulación se distribuye en una forma un poco distinta a lo observado en micrografías anteriores; se van formando hábitos granulares en casi toda la región mostrada, que pueden apreciarse con mucho mejor detalle en la magnificación de 10 000 X (Figura 56c), en donde puede notarse que algunos hábitos tienen forma mamelonar (racimo de uvas) [84].

En las micrografías de las muestras tratadas con aerógrafo ocurre algo muy similar. En 100 X y 400 X (Figura 56d y e), se puede observar la distribución no tan uniforme con aglomerados o hábitos

granulares por toda la zona; en 10 000 X (Figura 56f) se aprecian con mejor detalle, y pueden distinguirse fragmentos de distintos tamaños.

En este particular caso, pareciera que el uso de la brocha resulta mejor que la aplicación con aerógrafo, sin embargo se observan situaciones muy similares en el uso de ambos tratamientos, en cuanto a la forma en que la formulación hidrofugante MeTHEOS-Qui se deposita sobre la cantera gris. En las imágenes MO se observó que aparentemente el híbrido se deposita un poco sobre la piedra, al usar la brocha como método de aplicación

Si se establece una comparación entre las técnicas de aplicación y se trata de determinar que técnica es mejor para la aplicación de una u otra formulación, y para cada tipo de material pétreo, con base en los resultados observados en las micrografías SEM, las imágenes MO, y tomando en cuenta que solo se estudiaron algunas regiones de los materiales pétreos tratados, resultaría evidente que el desempeño del método por aspersión es mejor para casi todos los casos, es decir, para la aplicación de formulación consolidante THEOS-Qui e hidrofugante MeTHEOS-Qui sobre ambos tipos de cantera, rosa y gris. Por lo tanto, si se toma base únicamente en estos análisis, se concluye que el uso del método por aspersión (aerógrafo) resulta más apropiado para consolidar y dar tratamiento hidrofugante a canteras.

A su vez, con lo observado y descrito anteriormente, podría concluirse que tanto consolidante como hidrofugante se depositan de una forma más uniforme sobre la cantera rosa (Sóstenes) que sobre la cantera gris (Compañía).

4.3.1.1.4. Colorimetría

Ya se ha mencionado la importancia de que no existan cambios perceptibles en el aspecto de los materiales pétreos después de darles tratamiento; esto se refiere también al color de las muestras cuando se comparan antes y después de aplicarles los consolidantes o hidrofugantes, en este caso los híbridos THEOS-Qui y MeTHEOS-Qui.

En cuanto a valores se refiere, es apropiado y aceptable que el valor del cambio de color (ΔE) se mantenga por debajo de 5, ya que por encima de ese valor, los cambios pueden ser percibidos por el ojo entrenado de expertos en el área de restauración [65, 62]. Un cambio $\Delta E > 10$ implicaría ser percibido por el ojo de cualquier persona.

En la sección 3.4.1.4. se describió la ecuación que se utiliza para expresar los cambios de color ΔE : [62, 64], así como la forma en que se midió cada parámetro.

$$\Delta E_{L^*a^*b^*} = \sqrt{(L_f - L_i)^2 + (a_f - a_i)^2 + (b_f - b_i)^2}$$

Donde:

ΔE = cambio de color

L_i y L_f = luminosidad inicial y final, respectivamente

a_i y a_f = enrojecimiento inicial y final, respectivamente

b_i y b_f = amarillez inicial y final, respectivamente

Con base en lo anterior, a continuación se muestran los resultados referentes a los cambios de color para las canteras rosa y gris (Tablas 10-13; Figuras 57-60), habiendo hecho la evaluación antes y después (24 h y 1 mes) de aplicarles tratamientos consolidante THEOS-Qui e hidrofugante MeTHEOS-Qui, mediante los dos métodos de aplicación, con brocha y por aspersión (aerógrafo). La finalidad de hacer mediciones 24 h y 1 mes después, es hacer la comparación entre los cambios que pudieran estar existiendo de forma casi inmediata de aplicar los tratamientos, y cómo dichos cambios pueden retroceder con el paso de las semanas, ya que como se comentó, las modificaciones en color pueden ser reversibles, y eliminar o disminuir su impacto negativo [59].

Para visualizar de forma más clara los cambios de color en las muestras pétreas, se utilizó una rueda cromática con el espacio de color LAB [85], que como ya se describió en la sección 3.4.1.1., es el espacio utilizado para los colorímetros de laboratorio [62, 63]. Tanto en las Tablas como en los gráficos se muestran unos rectángulos que indican el color exacto para cada valor de ΔE (obtenido con la rueda

cromática) calculado en cada una de las mediciones para los materiales pétreos (antes, 24 h después y 1 mes después).

Tabla 10. Cambios de color ΔE para las muestras de cantera rosa (Sóstenes), 24 h después y 1 mes después de aplicada la formulación consolidante THEOS-Qui por los métodos de brocha y aspersión.

Sóstenes consolidada

Muestras tratadas	Cambio de color ($\Delta E_{L^*a^*b^*}$)							
	Brocha				Aerosol			
	Antes	24 h después	Antes	1 mes después	Antes	24 h después	Antes	1 mes después
Sóstenes (cantera rosa)					2.01 ± 1.79	1.78 ± 1.36	1.31 ± 0.85	1.23 ± 0.75

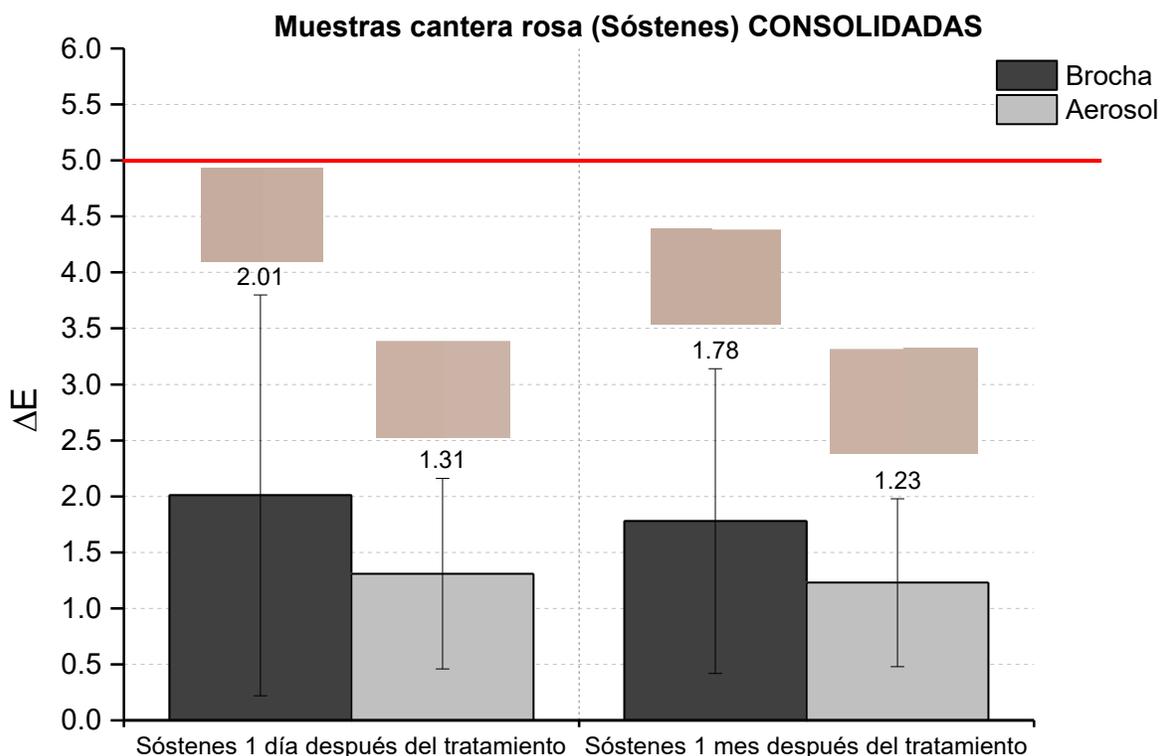


Figura 57. Gráficos del cambio de color ΔE y su incertidumbre para las muestras de cantera rosa (Sóstenes). A la izquierda, 24 h después del tratamiento consolidante THEOS-Who por ambos métodos: brocha y aspersión; a la derecha, 1 mes después del tratamiento consolidante THEOS-Who por ambos métodos: brocha y aspersión. La línea roja indica el límite aceptable de 5 unidades para ΔE .

Para las muestras de cantera rosa (Sóstenes) a las que se les aplicó el consolidante THEOS-Who con aerógrafo, se obtuvieron valores más bajos de ΔE (menores a 2) que los calculados para las muestras tratadas con el método de brocha, tanto para el análisis 24 h después de aplicar el consolidante (1.31), como para 1 mes después (1.23). Por lo tanto, el uso del método por aspersión para aplicar la formulación consolidante a la cantera rosa, resulta más apropiado.

Es importante mencionar que aunque los valores son menores para la evaluación del método por aspersión, también los obtenidos de la aplicación con brocha se encuentran bastante por debajo de 5, en el intervalo aceptable. Por lo que ninguno de los dos métodos genera un cambio de color perceptible.

Tabla 11. Cambios de color ΔE para las muestras de cantera gris (Compañía), 24 h después y 1 mes después de aplicada la formulación consolidante THEOS-Qui por los métodos de brocha y aspersión.

Compañía consolidada

Muestras tratadas	Cambio de color ($\Delta E_{L^*a^*b^*}$)							
	Brocha				Aerosol			
	Antes	24 h después	Antes	1 mes después	Antes	24 h después	Antes	1 mes después
Compañía (cantera gris)								
	1.31 ± 0.86		1.20 ± 0.39		1.88 ± 1.12		2.76 ± 3.84	

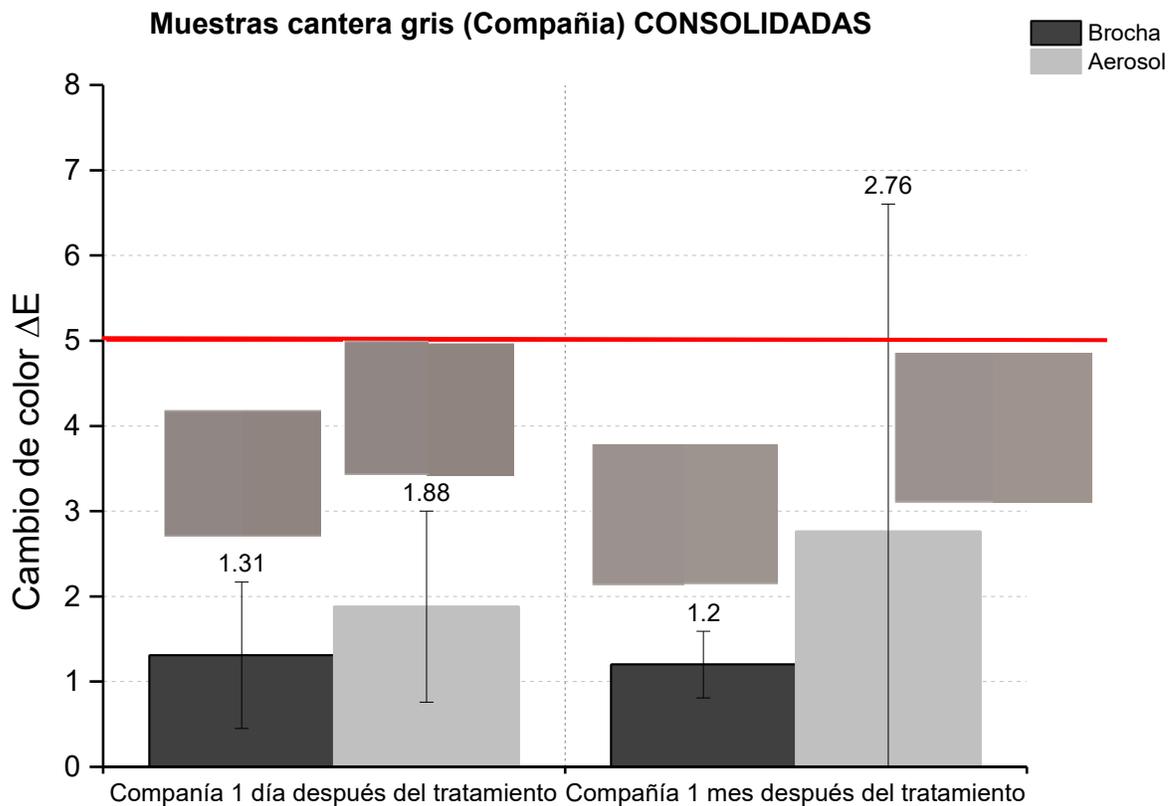


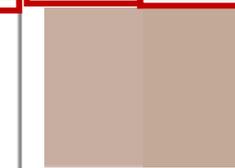
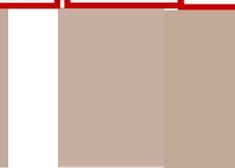
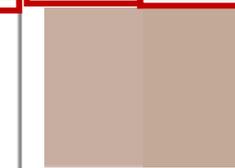
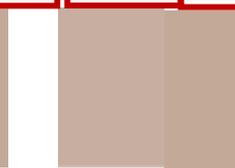
Figura 58. Gráficos del cambio de color ΔE y su incertidumbre, para las muestras de cantera gris (Compañía). A la izquierda, 24 h después del tratamiento consolidante THEOS-Qui por ambos métodos: brocha y aspersión; a la derecha, 1 mes después del tratamiento consolidante THEOS-Qui por ambos métodos: brocha y aspersión. La línea roja indica el límite aceptable de 5 unidades para ΔE .

Por el contrario, para las muestras de cantera gris (Compañía) a las que se les aplicó el consolidante con brocha, se obtuvieron valores más bajos para el cambio de color, que los calculados para las muestras tratadas con el método de aspersión, tanto para el análisis 24 h después de aplicar el consolidante (1.31), como para 1 mes después (1.20). Por lo tanto, el uso del método con brocha para aplicar la formulación consolidante a la cantera gris, resulta más apropiado.

Aunque los valores son menores para la evaluación del método con brocha, también los obtenidos de la aplicación por aspersión se encuentran por debajo de 5. Al igual que para la cantera rosa, ninguno de los dos métodos genera cambios importantes en el color de la piedra.

Tabla 12. Cambios de color ΔE para las muestras de cantera rosa (Sóstenes), 24 h después y 1 mes después de aplicada la formulación hidrofugante MeTHEOS-Qui por los métodos de brocha y aspersión.

Sóstenes hidrofugada

Muestras tratadas	Cambio de color ($\Delta E_{L^*a^*b^*}$)							
	Brocha				Aerosol			
	Antes	24 h después	Antes	1 mes después	Antes	24 h después	Antes	1 mes después
Sóstenes (cantera rosa)								
	2.15 ± 1.22		2.06 ± 0.76		3.09 ± 1.39		2.84 ± 1.40	

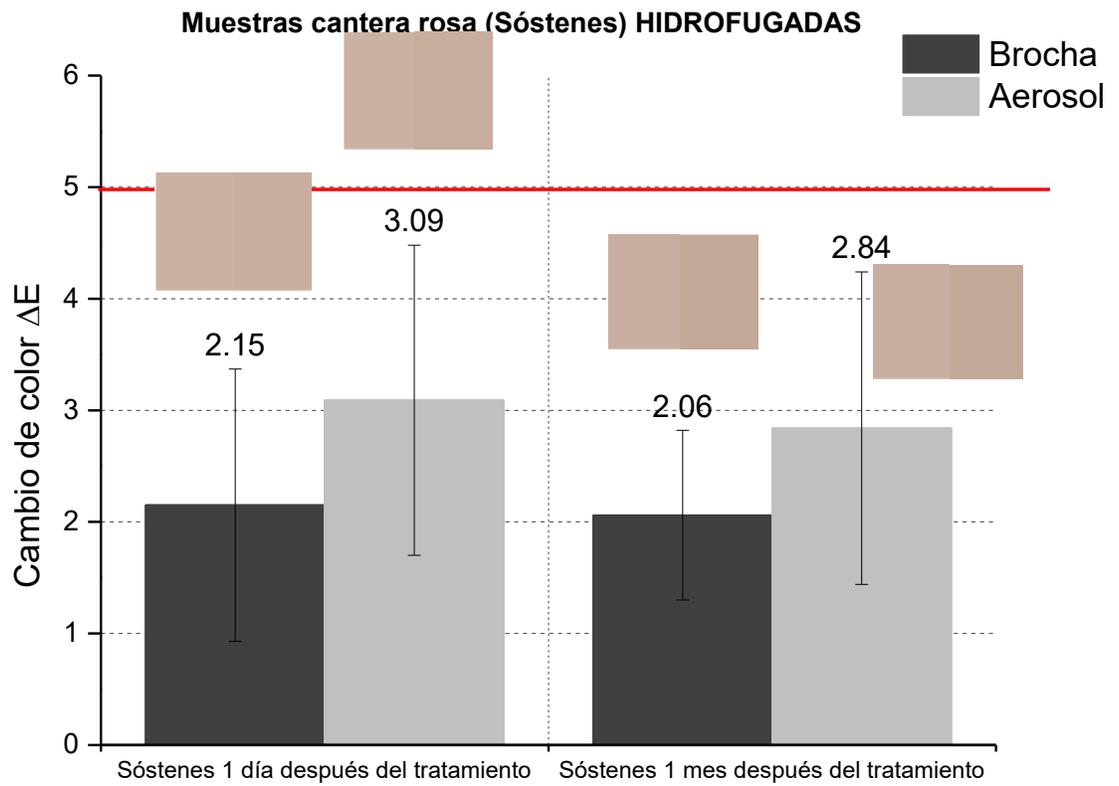


Figura 59. Gráficos del cambio de color ΔE y su incertidumbre, para las muestras de cantera rosa (Sóstenes). A la izquierda, 24 h después del tratamiento hidrofugante MeTHEOS-Qui por ambos métodos: brocha y aspersión; a la derecha, 1 mes después del tratamiento hidrofugante MeTHEOS-Qui por ambos métodos: brocha y aspersión. La línea roja indica el límite aceptable de 5 unidades para ΔE .

Para las muestras de cantera rosa a las que se les aplicó el hidrofugante MeTHEOS-Qui con brocha, los valores de ΔE son más bajos que los obtenidos para las muestras tratadas con el método de aspersión, tanto para el análisis 24 h después de aplicar el hidrofugante (2.15), como para 1 mes después (2.06). Por lo tanto, el uso del método con brocha para aplicar la formulación hidrofugante a la cantera rosa, resulta más apropiado.

Los valores calculados para el método por aspersión también se encuentran por debajo del límite de 5 unidades.

Tabla 13. Cambios de color ΔE para las muestras de cantera gris (Compañía), 24 h después y 1 mes después de aplicada la formulación hidrofugante MeTHEOS-Qui por los métodos de brocha y aspersión.

Compañía hidrofugada

Muestras tratadas	Cambio de color ($\Delta E_{L^*a^*b^*}$)							
	Brocha				Aerosol			
	Antes	24 h después	Antes	1 mes después	Antes	24 h después	Antes	1 mes después
Compañía (cantera gris)	1.93 ± 0.79		2.26 ± 0.89		1.89 ± 1.08		1.78 ± 0.82	

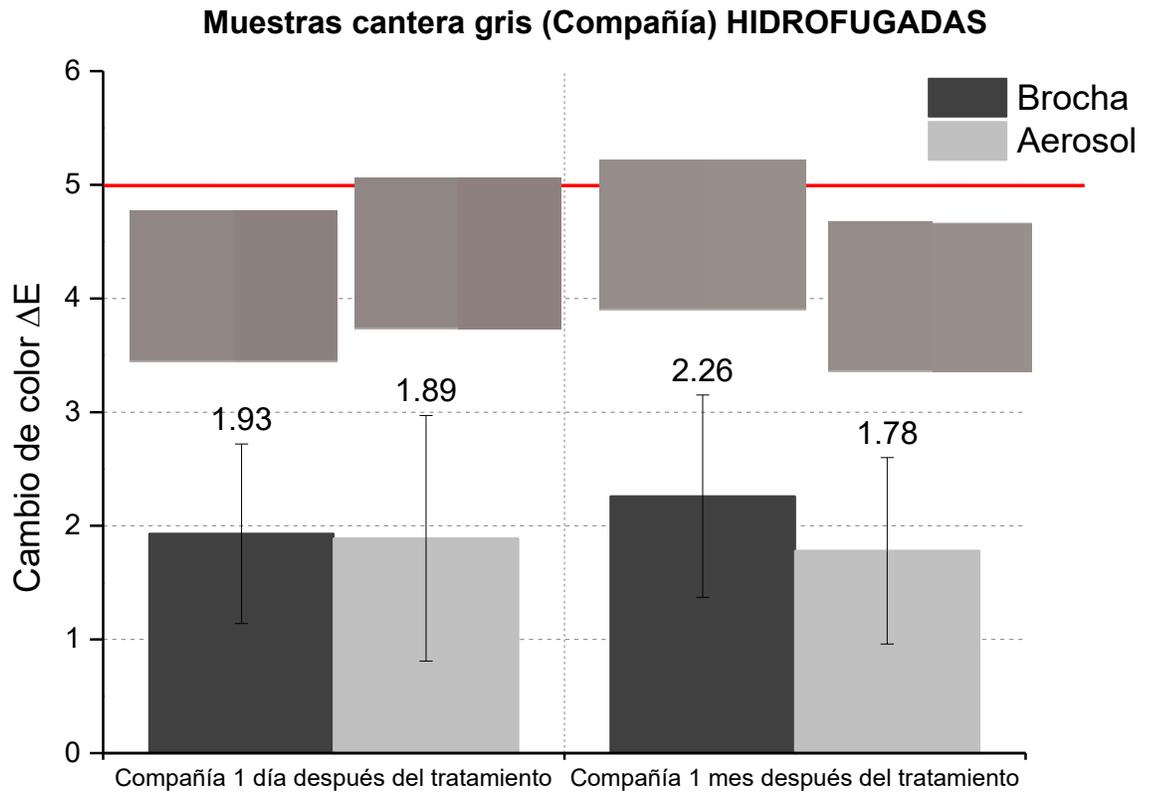


Figura 60. Gráficos del cambio de color ΔE y su incertidumbre, para las muestras de cantera gris (Compañía). A la izquierda, 24 h después del tratamiento hidrofugante MeTHEOS-Qui por ambos métodos: brocha y aspersión; a la derecha, 1 mes después del tratamiento hidrofugante MeTHEOS-Qui por ambos métodos: brocha y aspersión. La línea roja indica el límite aceptable de 5 unidades para ΔE .

Por el contrario, para las muestras de cantera gris a las que se les aplicó el hidrofugante con aerógrafo, los valores de ΔE son más bajos que los calculados para las muestras tratadas con el método de brocha, tanto para el análisis 24 h después de aplicar el hidrofugante (1.89), como para 1 mes después (1.78). Por lo tanto, el uso del método por aspersión para aplicar la formulación hidrofugante a la cantera gris, resulta más apropiado.

También los valores obtenidos de la aplicación por aspersión se encuentran por debajo de 5.

Con base en los resultados anteriores, es posible determinar que el método de aspersión es mejor para aplicar la formulación consolidante THEOS-Qui a las piedras de cantera rosa, y el hidrofugante MeTHEOS-Qui a la cantera gris; mientras que el método de brocha resulta más favorable para consolidar cantera gris e hidrofugar cantera rosa. Pero en este caso, dados los valores obtenidos para el cambio de color ΔE en todos los casos (debajo de 5 unidades), ambas técnicas son efectivas para aplicar las formulaciones híbridas consolidante e hidrofugante a los materiales silicios, ya que el principal objetivo de no observar cambios de color en las muestras pétreas tratadas, se cumple de excelente forma.

4.3.1.1.5. Conclusión

Recordemos que una característica muy importante con la que deben contar las formulaciones consolidantes e hidrofugantes es no modificar el aspecto estético de los materiales pétreos tratados, ni en aspecto ni en color al hacer una comparación entre antes y después de haber sido tratadas con dichas formulaciones.

Al comparar las imágenes de fotografías y microscopía óptica de las muestras de cantera rosa y gris (Sóstenes y Compañía respectivamente) consolidadas e hidrofugadas con brocha y por aspersión, antes de haberles aplicado el tratamiento y después de 1 mes de aplicarlo, se pudo observar que no existen

diferencias importantes en el aspecto de las piedras, y que las diferencias apenas perceptibles se podían deber a la presencia de la sílice de las formulaciones depositándose sobre las muestras, por lo tanto se pudo determinar que los híbridos al menos comenzaban a depositarse sobre la superficie de las canteras.

Realizando un análisis más detallado en cuanto al aspecto, se analizaron imágenes SEM, y estableciendo una comparación entre las técnicas de aplicación para determinar que técnica es mejor para la aplicación de cada formulación y para cada tipo de material pétreo, siempre tomando en cuenta que solo se estudiaron algunas regiones de los materiales pétreos tratados, resultó evidente que el desempeño del método por aspersión es mejor para casi todos los casos, es decir, para la aplicación de formulación consolidante THEOS-Qui e hidrofugante MeTHEOS-Qui sobre ambos tipos de cantera, rosa y gris. También fue posible concluir que tanto consolidante como hidrofugante, se depositan de una forma más uniforme sobre la cantera rosa (Sóstenes) que sobre la cantera gris (Compañía).

Finalmente, con base en los resultados de colorimetría, fue posible determinar que el método por aspersión es mejor para aplicar la formulación consolidante THEOS-Qui a las piedras de cantera rosa, y el hidrofugante MeTHEOS-Qui a la cantera gris; mientras que el método de brocha resulta más favorable para consolidar cantera gris e hidrofugar cantera rosa. Pero dados los valores obtenidos para el cambio de color ΔE en todos los casos (debajo de 5 unidades), ambas técnicas resultan efectivas para aplicar las formulaciones híbridas consolidante e hidrofugante a los materiales silicios.

Por lo tanto, y analizando los resultados en conjunto, se puede concluir que el uso del método por aspersión (aerógrafo) muestra mejores resultados para los diferentes análisis del aspecto de las muestras pétreas, sin embargo, ambas técnicas parecen resultar efectivas hasta el momento para aplicar las formulaciones híbridas consolidante e hidrofugante a los materiales silicios.

4.3.1.2. *Distribución y adherencia*

Al inicio de esta sección se mencionó que otra de las características importantes en un consolidante y en un hidrofugante, es presentar una distribución uniforme sobre el material a tratar, así como buena adherencia sobre dichos materiales pétreos.

El análisis para evaluar la distribución de la formulación consolidante THEOS-Qui aplicada sobre las muestras de cantera rosa y gris mediante los dos métodos de aplicación (brocha y aspersión), para antes y después (1 mes) de haberla aplicado, se realizó con la toma de fotografías de las muestras, al irradiar luz UV sobre ellas.

Mientras que para medir la adherencia de los tratamientos consolidante THEOS-Qui e hidrofugante MeTHEOS-Qui, 1 mes después de aplicarlos con ambos métodos sobre las canteras, se utilizó la prueba de la Cinta Scotch, ensayo de descamación o prueba de adherencia 3M.

4.3.1.2.1. Radiación Ultravioleta

A continuación se presentan las fotografías de las muestras de cantera rosa y gris tomadas al irradiarles luz UV, antes y 1 mes después de aplicado el tratamiento consolidante.

En la Figura 61 se pueden ver las muestras bajo luz UV, correspondientes a cantera rosa (Sóstenes) sin tratamiento y con tratamiento consolidante aplicado con brocha y con aerógrafo.

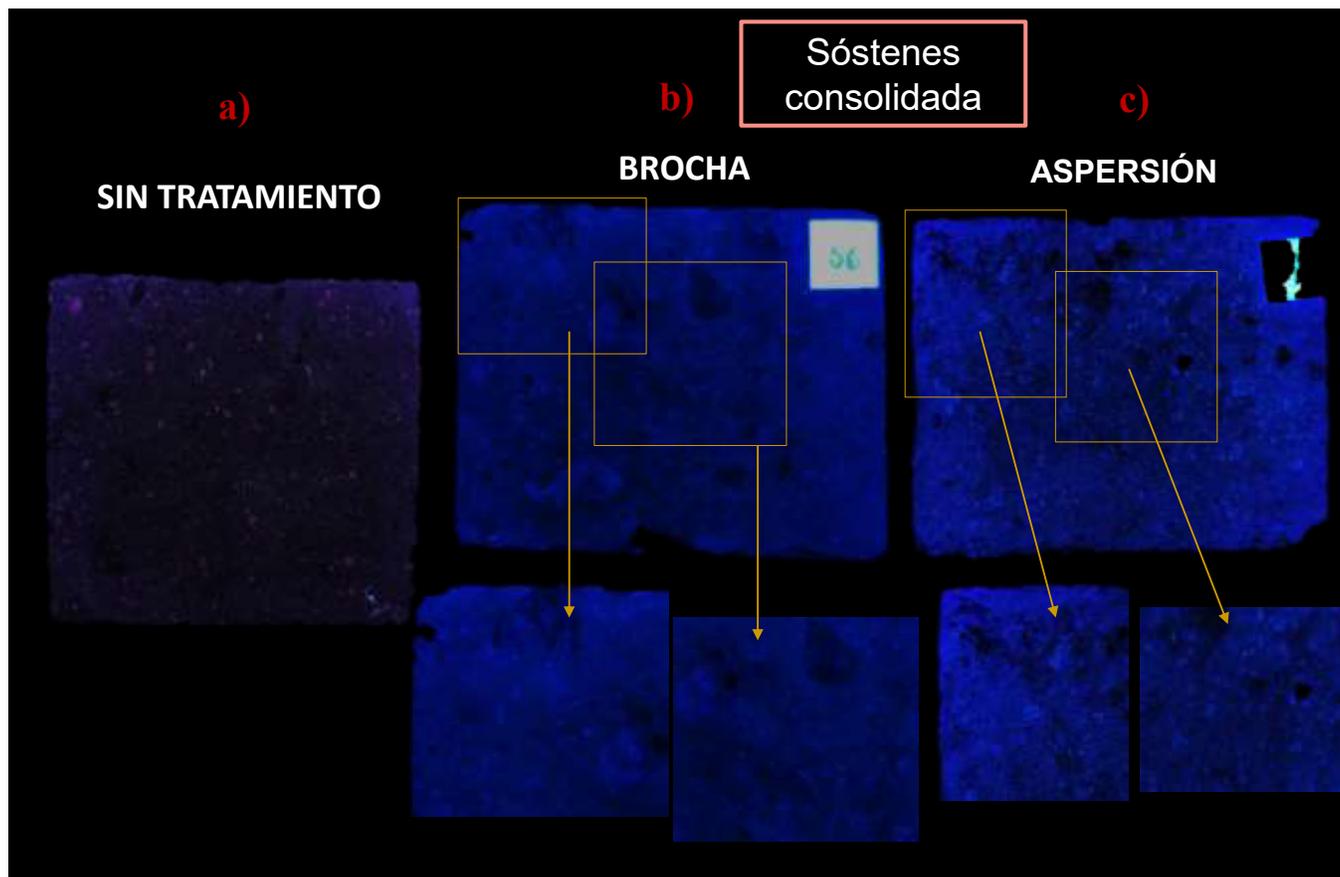


Figura 61. Muestras de cantera rosa (Sóstenes) bajo luz UV. a) Sin tratamiento; b) 1 mes después de aplicado el tratamiento consolidante THEOS-Qui con brocha; c) 1 mes después de aplicado el tratamiento consolidante THEOS-Qui por aspersión.

Es muy clara la diferencia entre la muestra que no tiene formulación consolidante, y las muestras a las que se les aplicó, debido a la presencia del quitosano en el híbrido THEOS-Qui, volviendo al material pétreo capaz de emitir fluorescencia. El quitosano emite color azul cuando las muestras se irradian con la luz UV, permitiendo identificar las zonas donde se encuentra presente el consolidante.

A su vez, se observa que existe gran diferencia entre la aplicación de la formulación por aspersión y con la brocha. Esto puede deberse a que la distribución del híbrido se está dando con distinto grado de homogeneidad o uniformidad para los diferentes métodos. Por lo tanto, la región central de la cara tratada queda menos cubierta que los bordes cuando se usa el método por aspersión, de manera que se observa

un color azul menos intenso en esta zona; mientras que para la muestra tratada con brocha, se observa una distribución más uniforme.

En la Figura 62 se pueden ver las muestras correspondientes a la cantera gris (Compañía), de igual forma que para la cantera rosa, sin tratamiento y con tratamiento consolidante aplicado con brocha y con aerógrafo.

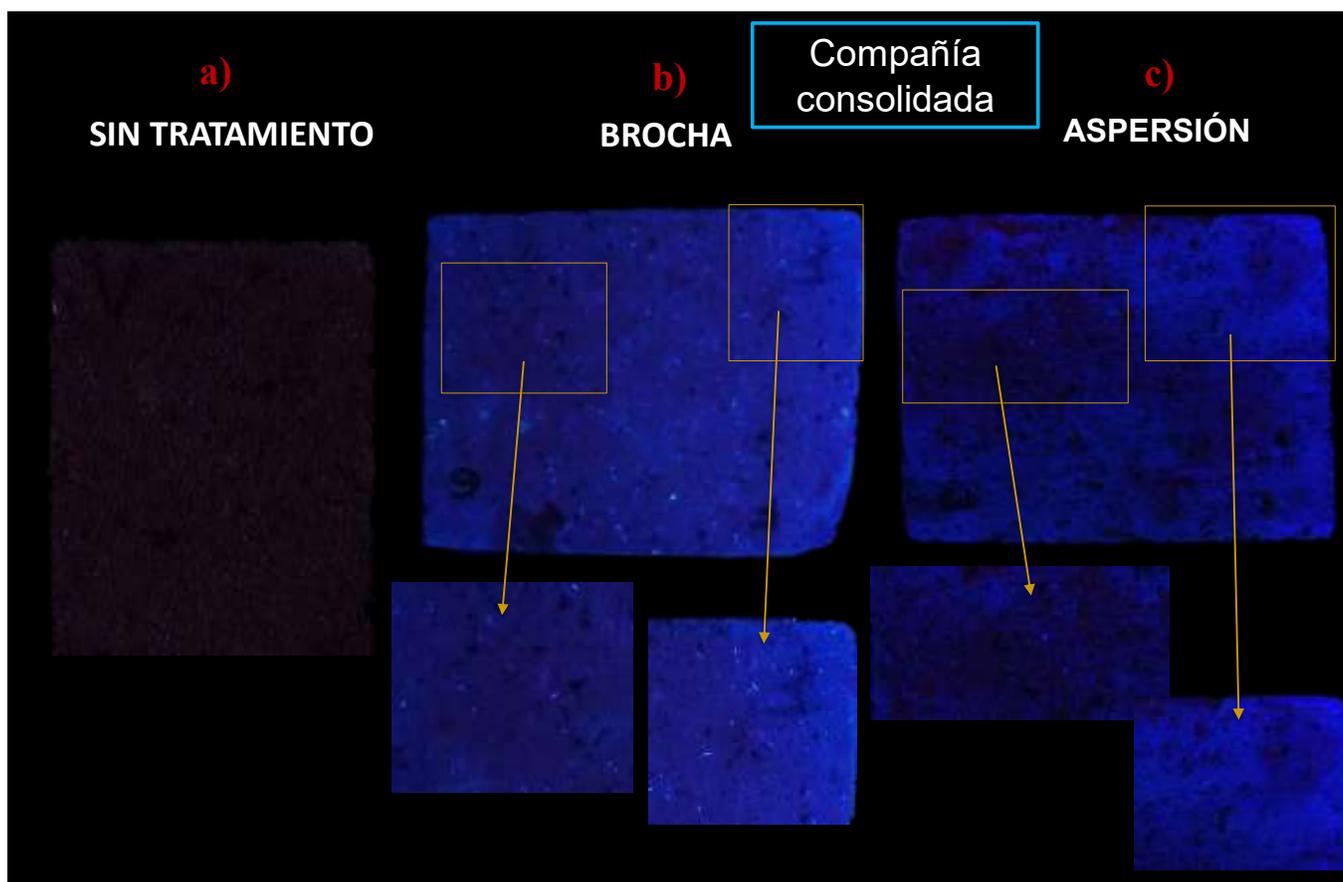


Figura 62. Muestras de cantera gris (Compañía) bajo luz UV. a) Sin tratamiento; b) 1 mes después de aplicado el tratamiento consolidante THEOS-Qui con brocha; c) 1 mes después de aplicado el tratamiento consolidante THEOS-Qui por aspersión.

También en este caso se observa que existe mejor distribución (más homogénea) en el material al que se le aplicó la formulación con brocha; se aprecia un color azul más uniforme y también más intenso sobre la muestra. Por el contrario, para la muestra tratada por aspersión, se observa una

distribución menos uniforme, ya que la muestra emite color azul de menor intensidad en casi toda la región mostrada, y la única zona con mayor emisión de fluorescencia se observa en una esquina de la muestra.

Con base en la emisión de fluorescencia, se podría concluir que es más efectiva la aplicación de la formulación consolidante THEOS-Qui mediante el método con brocha, ya que muestra una distribución más uniforme sobre los materiales silíceos.

4.3.1.2.2. Prueba de la cinta

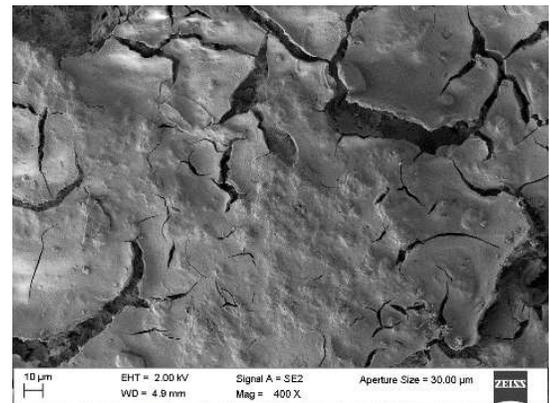
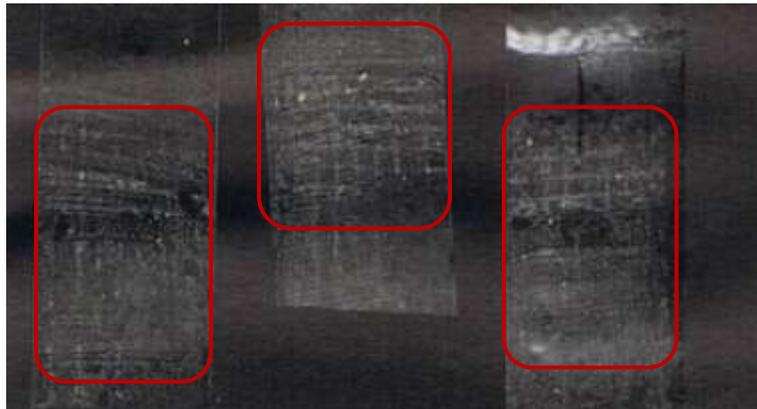
Como se describió en la sección de metodologías, se llevaron a cabo de 3 a 6 ensayos para cada probeta mediante la prueba de adherencia 3M o prueba de la Cinta Scotch, de manera que se pudiera obtener un número representativo de datos, y a su vez determinar un promedio ISO en cada muestra.

Se procedió a evaluar las cintas desprendidas después del rayado sobre los materiales a los que se les aplicó formulación consolidante THEOS-Qui e hidrofugante MeTHEOS-Qui, con brocha y por aspersión (1 mes después), con el fin de evaluar la adherencia de los híbridos a los materiales silíceos. En las siguientes Figuras y Tablas se muestran los resultados para ambas canteras (rosa y gris). Se presentan fotografías de las cintas con material adherido en forma de polvo y granos pequeños, fotografías de las probetas correspondientes, así como una micrografía SEM a 400 X de cada muestra, para tener presente el aspecto de la formulación depositada sobre el material al cabo de 1 mes. En las Tablas se presenta el promedio ISO para cada material (ver metodologías).

Primero se muestran los resultados para muestras de cantera rosa en las que se aplicó consolidante por ambos métodos (Figura 63, Tabla 14).



Sóstenes consolidada - Brocha



Sóstenes consolidada - Aspersión

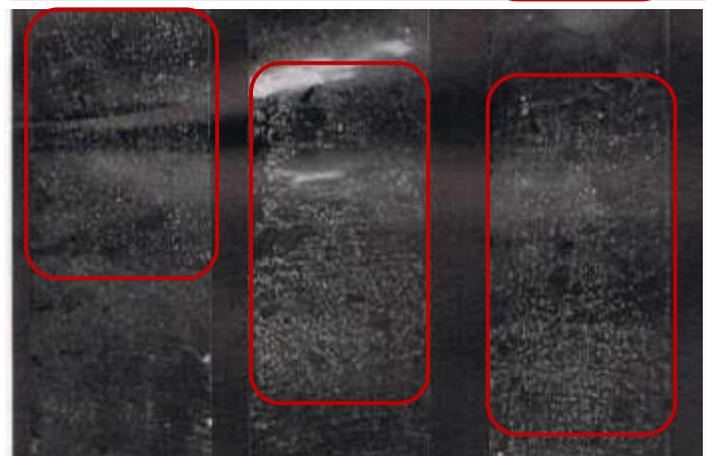
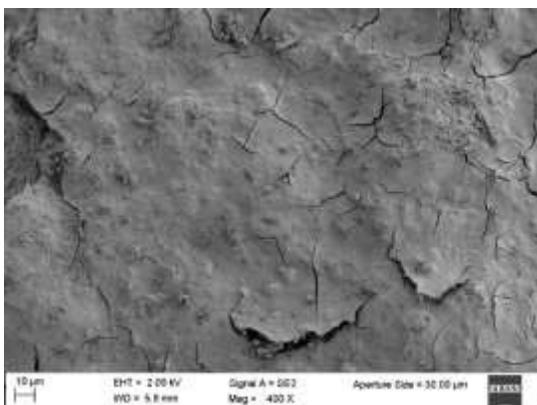


Figura 63. Cintas desprendidas de los ensayos de adherencia con granos y polvo de muestras de cantera rosa (Sóstenes) consolidadas con brocha (arriba) y por aspersion (abajo).

En las cintas se puede observar que existe una cantidad muy similar de material desprendido para ambas muestras, tanto a la que se le aplicó consolidante con brocha como por aspersion, a pesar de que en las micrografías pareciera que la formulación está mejor adherida en la muestra tratada con el aerógrafo.

Tabla 14. Clasificación basada en el estándar ISO 2409 para prueba de adherencia.

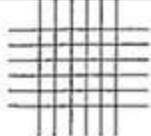
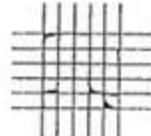
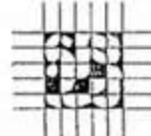
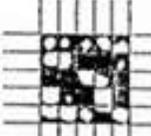
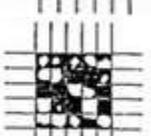
CLASIFICACIÓN	DESCRIPCIÓN	APARIENCIA
0	Los bordes de los cortes están completamente lisos; ninguno de los cuadros de la cuadrícula está desprendido.	
1	Desprendimiento de hojuelas pequeñas del recubrimiento en las intersecciones de los cortes. El área afectada del corte transversal no es mayor al 5 %.	
2	El recubrimiento se ha desprendido a lo largo de los bordes y/o en las intersecciones de los cortes. El área afectada del corte transversal es mayor a 5 %, pero menor a 15 %.	
3	El recubrimiento se ha desprendido parcialmente a lo largo de los bordes de los cortes o totalmente en tiras grandes, y/o éstas han desprendido parcial o completamente diversas partes de los cuadrados. El área afectada del corte transversal es mayor a 15 %, pero menor a 35 %.	
4	El recubrimiento se ha desprendido a lo largo de los bordes de los cortes en tiras grandes y/o algunos cuadrados se han desprendido parcial o completamente. El área afectada del corte transversal es mayor a 35 %, pero menor a 65 %.	
5	Cualquier grado de desprendimiento que no pueda ser calificado como 4. El área afectada del corte transversal es mayor a 65 %.	

Tabla 15. Promedio ISO para cada muestra de cantera rosa (Sóstenes). Sin tratamiento, y con tratamiento consolidante aplicados con brocha y por aspersion.

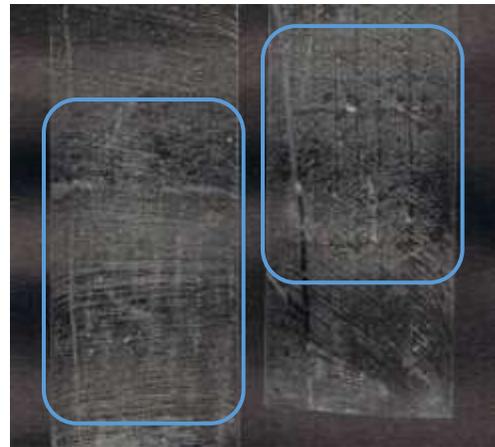
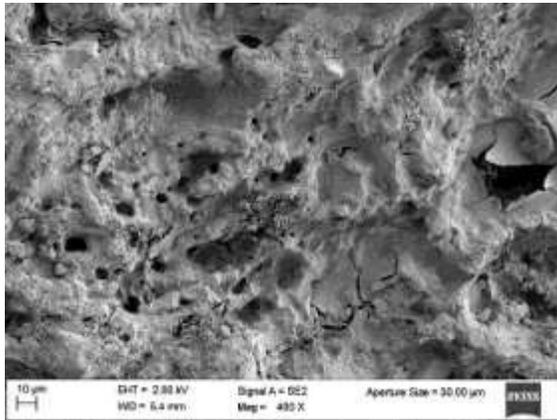
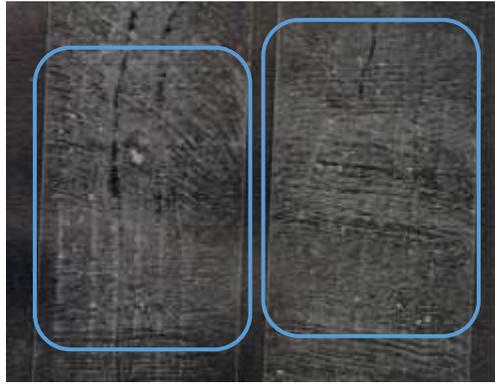
Muestra	Técnica de consolidación	Numero de pruebas	ISO 2409 promedio	Desviación estándar	Δ con material sin tratar
Sóstenes	Sin tratar	3	0	0	---
Sóstenes	Brocha	6	1,5	0,5	1,5
Sóstenes	Aspersion	6	1,5	0,5	1,5

Con base en los promedios calculados conforme al estándar ISO 2409 [73], es posible determinar que con ambos métodos de aplicación se tiene un buen grado de adherencia de la formulación consolidante sobre el material pétreo, ya que la clasificación va de 0 a 5, siendo 5 el valor para el peor grado de adherencia de la formulación sobre el material (Tabla 14); esto significaría que se desprende demasiado consolidante de la piedra, pero para ambos métodos se obtuvo 1.5 ISO promedio, es decir, no se desprende mucho material de la muestra pétreo, por lo tanto, se adhiere de forma efectiva.

Los resultados a continuación, corresponden a las muestras de cantera gris en las que se aplicó consolidante por ambos métodos (Figura 64, Tabla 16).



Compañía consolidada - Brocha



Compañía consolidada - A

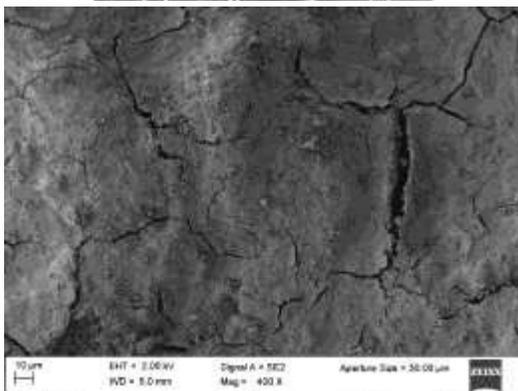


Figura 64. Cintas desprendidas de los ensayos de adherencia con granos y polvo de muestras de cantera gris (Compañía) consolidadas con brocha (arriba) y por aspersión (abajo).

Se observa que existe una cantidad similar de material desprendido para ambas muestras, sin embargo, las cintas de la muestra a la que se le aplicó consolidante con brocha parecen mostrar menor cantidad de polvos, así como granos de tamaño más pequeño. En las micrografías, la formulación se aprecia bien adherida en ambos casos, pero acumulada de diferente forma o con hábitos cristalinos de crecimiento distinto.

Tabla 16. Promedio ISO para cada muestra de cantera gris (Compañía). Sin tratamiento, y con tratamiento consolidante aplicados con brocha y por aspersión.

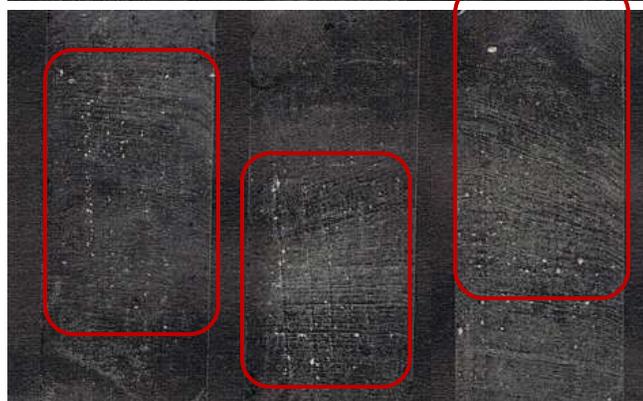
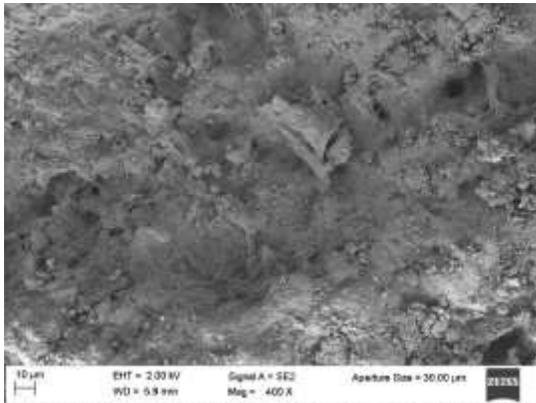
Muestra	Técnica de consolidación	Numero de pruebas	ISO 2409 promedio	Desviación estándar	Δ con material sin tratar
Compañía	Sin tratar	3	0	0	---
Compañía	Brocha	4	1	0	1
Compañía	Aspersión	6	1,3	0,5	1,3

Con ambos métodos de aplicación se tiene un muy buen grado de adherencia de la formulación consolidante sobre el material pétreo, pero el resultado es mejor cuando se utiliza el método con brocha, ya que se obtuvo ISO promedio de 1, es decir, casi no se desprende material de la piedra, por lo tanto, se adhiere de forma muy efectiva.

Los resultados a continuación, corresponden a las muestras de cantera rosa en las que se aplicó hidrofugante por ambos métodos (Figura 65, Tabla 17).



Sóstenes hidrofugada - Brocha



Sóstenes hidrofugada - Aspersión

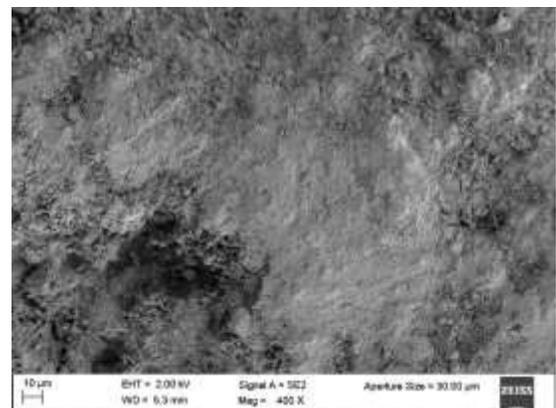
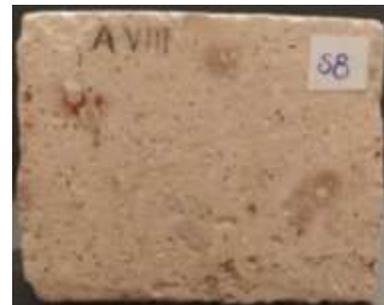


Figura 65. Cintas desprendidas de los ensayos de adherencia con granos y polvo de muestras de cantera rosa (Sóstenes) consolidadas con brocha (arriba) y por aspersión (abajo).

En las cintas para ambas muestras se puede observar una cantidad similar de material desprendido, sin embargo, las cintas de la muestra a la que se le aplicó consolidante por aspersión muestran menor cantidad de polvos y granos de tamaño más pequeño. En las micrografías la formulación parece depositarse de forma muy semejante en ambos casos.

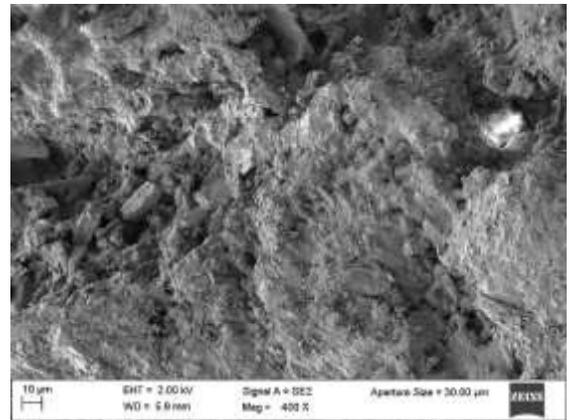
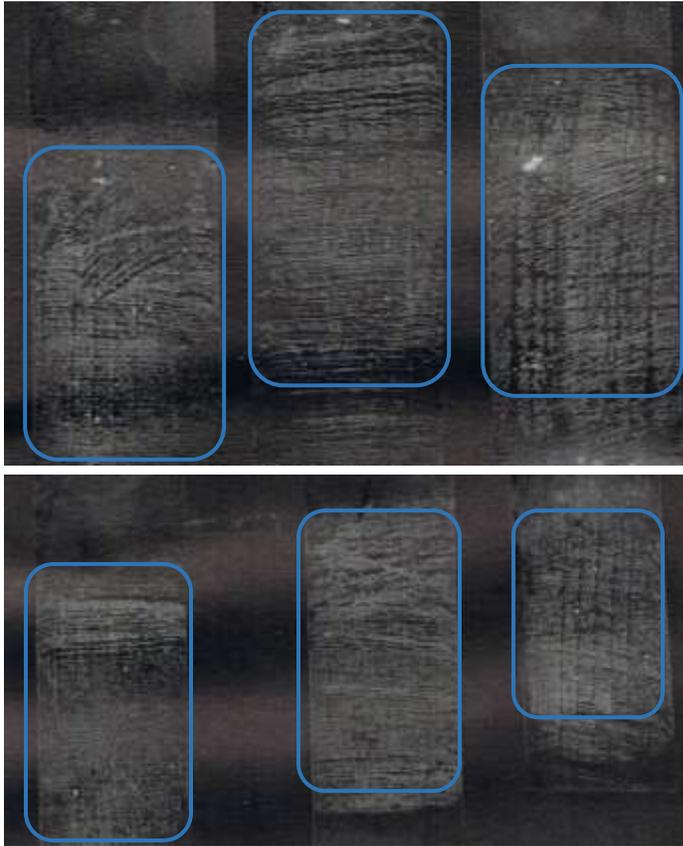
Tabla 17. Promedio ISO para cada muestra de cantera rosa (Sóstenes). Sin tratamiento, y con tratamiento hidrofugante aplicados con brocha y por aspersión.

Muestra	Técnica de hidrofugación	Numero de pruebas	ISO 2409 promedio	Desviación estándar	Δ con material sin tratar
Sóstenes	Sin tratar	3	0	0	---
Sóstenes	Brocha	6	1,5	0,4	1,5
Sóstenes	Aspersión	6	1,3	0,5	1,3

Con ambos métodos de aplicación se tiene un buen grado de adherencia de la formulación hidrofugante sobre el material pétreo, pero el resultado es mejor cuando se utiliza el método por aspersión, obteniendo 1.3 de ISO promedio, contra 1.5 para el método con brocha.

Finalmente, los resultados mostrados a continuación corresponden a las muestras de cantera gris en las que se aplicó hidrofugante por ambos métodos (Figura 66, Tabla 18).

Compañía hidrofugada - Brocha



Compañía hidrofugada - Aspersión

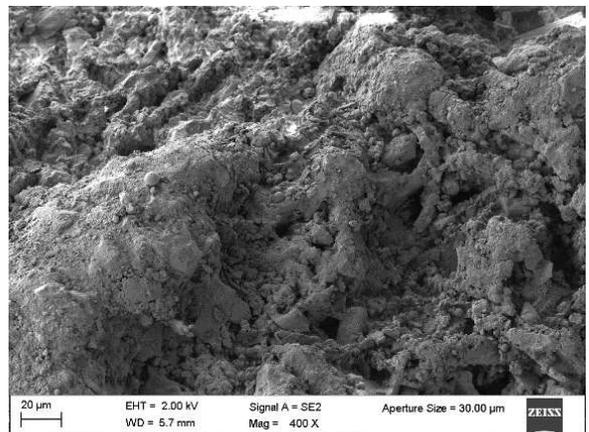
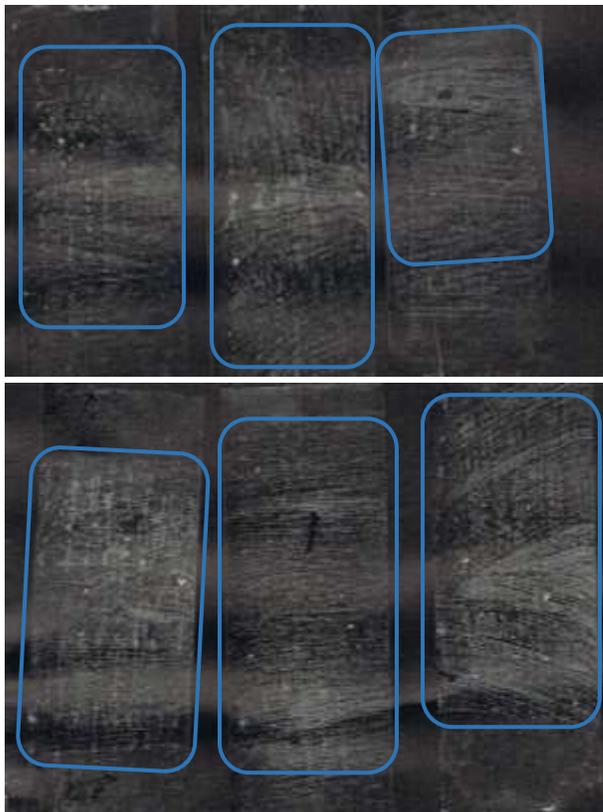


Figura 66. Cintas desprendidas de los ensayos de adherencia con granos y polvo de muestras de cantera gris (Compañía) consolidadas con brocha (arriba) y por aspersion (abajo).

Para este caso también se observa que existe una cantidad similar de material desprendido para ambas muestras, pero las cintas de la muestra a la que se le aplicó el hidrofugante con brocha muestran menor cantidad de granos. En las micrografías la formulación se muestra bien adherida en ambos casos, pero acumulada de forma un poco diferente.

Tabla 18. Promedio ISO para cada muestra de cantera gris (Compañía). Sin tratamiento, y con tratamiento hidrofugante aplicados con brocha y por aspersion.

Muestra	Técnica de hidrofugación	Numero de pruebas	ISO 2409 promedio	Desviación estándar	Δ con material sin tratar
Compañía	Sin tratar	3	0	0	---
Compañía	Brocha	4	1.2	0.4	1.2
Compañía	Aspersion	6	1,5	0,5	1,5

Con ambos métodos de aplicación se tiene un buen grado de adherencia de la formulación hidrofugante sobre el material pétreo, pero el resultado es más efectivo cuando se utiliza el método con brocha, ya que se obtuvo ISO promedio de 1.2, mientras que para la aplicación por aspersion, de 1.5.

Con base en los resultados anteriores, podría determinarse de manera parcial que ambos métodos son muy efectivos para aplicar las formulaciones híbridas consolidante THEOS-Qui e hidrofugante MeTHEOS-Qui sobre los materiales de cantera, ya que todos los valores obtenidos ISO promedio son iguales o apenas un poco mayores a 1. Sin embargo, la mayoría de los valores más bajos se obtuvieron para las cintas correspondientes al uso del método con brocha; por lo tanto, resulta mejor emplear este método para consolidar o dar tratamiento hidrofugante a los materiales silíceos.

Es importante mencionar que esta información es relevante para evaluar la efectividad de los tratamientos de conservación, ya que se busca cohesionar las áreas desintegradas [62]; y como pudo verse, también sirve para evaluar la efectividad de los métodos de aplicación elegidos. Y aunque la evaluación es sólo aproximada, sirve para una primera estimación de la condición superficial de la piedra, que más adelante se analizará con mayor detalle mediante técnicas de dureza y ensayos mecánicos de compresión.

4.3.1.2.3. Conclusión

Con base en las fotografías irradiadas con luz UV, se pudo concluir que es más efectiva la aplicación de la formulación consolidante THEOS-Qui mediante el método con brocha, ya que muestra una distribución más uniforme sobre los materiales silíceos.

Mientras que analizando los resultados para las pruebas de adherencia, se determinó que ambos métodos resultan muy efectivos para aplicar las formulaciones híbridas consolidante THEOS-Qui e hidrofugante MeTHEOS-Qui sobre los materiales de cantera, ya que todos los valores obtenidos ISO promedio son iguales o apenas un poco mayores a 1. Sin embargo, dado que la mayoría de los valores más bajos se obtuvieron para las cintas correspondientes al uso del método con brocha, se concluye que es mejor emplear este método para consolidar o dar tratamiento hidrofugante a los materiales silíceos. Así que tomando este análisis y el de las fotos con luz UV, es posible concluir que es más efectiva la aplicación de las formulaciones mediante el método con brocha, debido a que conduce a una mejor adherencia de los híbridos sobre los materiales pétreos, así como a una distribución más uniforme.

Es importante mencionar que esta información es relevante para evaluar la efectividad de los tratamientos de conservación, ya que se busca cohesionar las áreas desintegradas [62]; y como pudo verse, también sirve para evaluar la efectividad de los métodos de aplicación elegidos. Y aunque la evaluación es sólo aproximada, sirve para una primera estimación de la condición superficial de la piedra, que más adelante se analizará con mayor detalle mediante técnicas de dureza y ensayos mecánicos de compresión.

4.3.1.3. Cohesión

En la medida de lo posible, un consolidante debe mejorar la cohesión, la dureza, la resistencia a la tracción, entre otras propiedades mecánicas de los materiales pétreos a los que se les aplica; mientras que con un hidrofugante deben al menos no disminuir estas propiedades.

Para evaluar estas propiedades en los materiales silíceos a los que se aplicaron tratamientos consolidante THEOS-Qui o hidrofugante MeTHEOS-Qui con los métodos de brocha y aspersión, se emplearon las técnicas de dureza tipo Shore y ensayos mecánicos de compresión (para determinar la carga máxima que resisten los materiales). Las metodologías de cada técnica se encuentran descritas en la sección 3.

4.3.1.3.1. Dureza superficial (dureza tipo Shore)

Las pruebas de dureza superficial se realizaron en todas las probetas de cantera rosa (Sóstenes) y gris (Compañía), antes de aplicarles los tratamientos y después de 1 mes de aplicadas las formulaciones híbridas THEOS-Qui y MeTHEOS-Qui por ambos métodos de aplicación. En las Figuras se muestran gráficos correspondientes a los valores de dureza para cada muestra, antes y 1 mes después del tratamiento consolidante o hidrofugante con brocha y por aspersión.

Los resultados mostrados a continuación corresponden a las muestras de cantera rosa (Sóstenes) con tratamiento consolidante aplicado por ambos métodos (Figuras 67).

Sóstenes consolidada – Brocha (B)

Sóstenes consolidada – Aerógrafo (A)

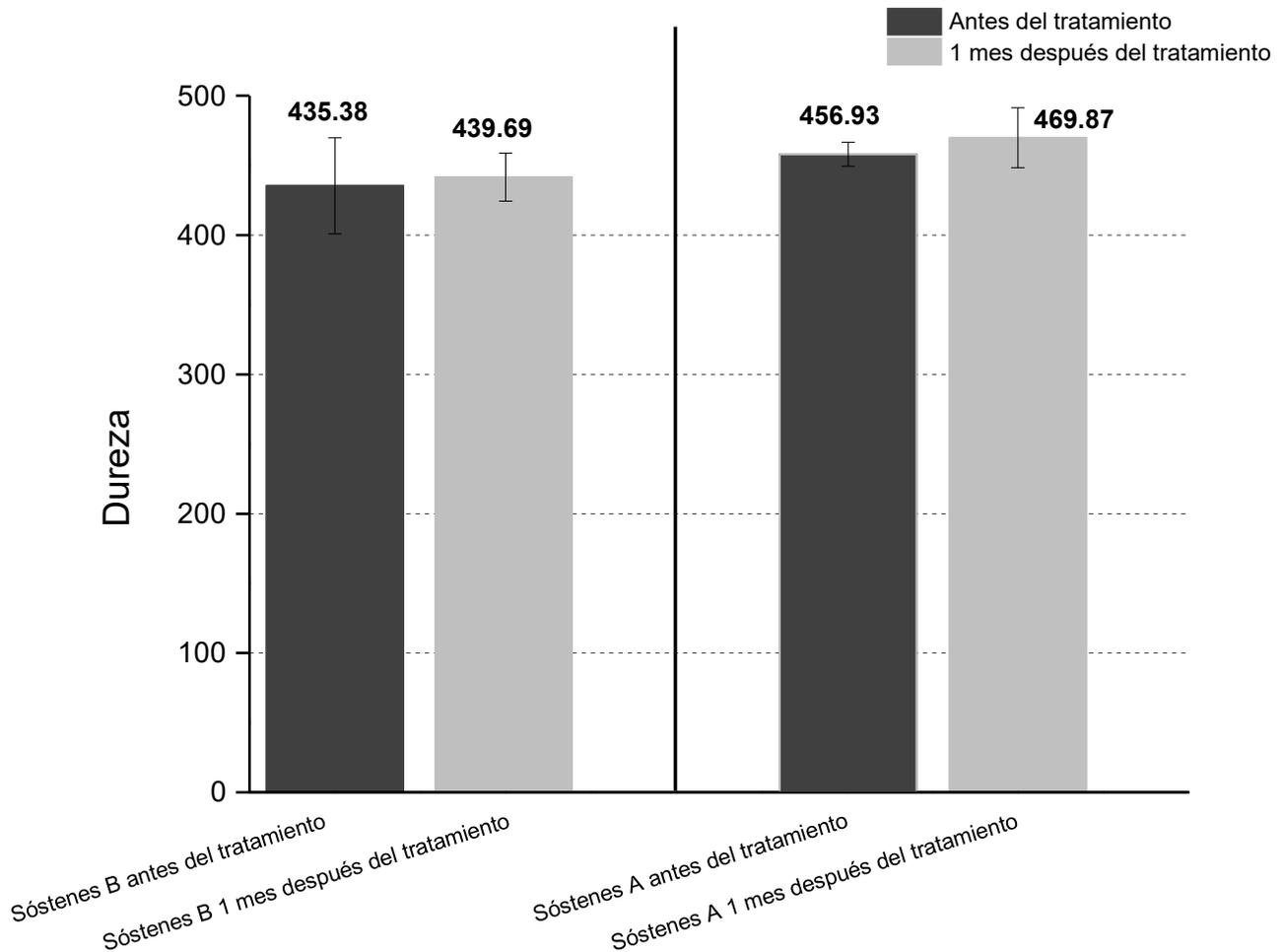


Figura 67. Valores de dureza superficial para las muestras de cantera rosa (Sóstenes), antes y 1 mes después del tratamiento consolidante con brocha (derecha) y por aspersion (izquierda).

Para el caso de las muestras de cantera rosa tratadas con consolidante THEOS-Qui, se puede ver que usando cualquiera de los métodos de aplicación se logra un incremento en la dureza superficial, pero el incremento es mayor cuando se usa el aerógrafo. Para Sóstenes tratada con brocha el incremento es de 4.31 unidades, mientras que para Sóstenes tratada por aspersion, de 12.94 unidades; por lo tanto, resulta más efectivo aplicar formulación consolidante sobre la cantera rosa, por el método de aspersion.

Los resultados a continuación corresponden a las muestras de cantera gris (Compañía) con tratamiento consolidante aplicado por ambos métodos (Figuras 68).

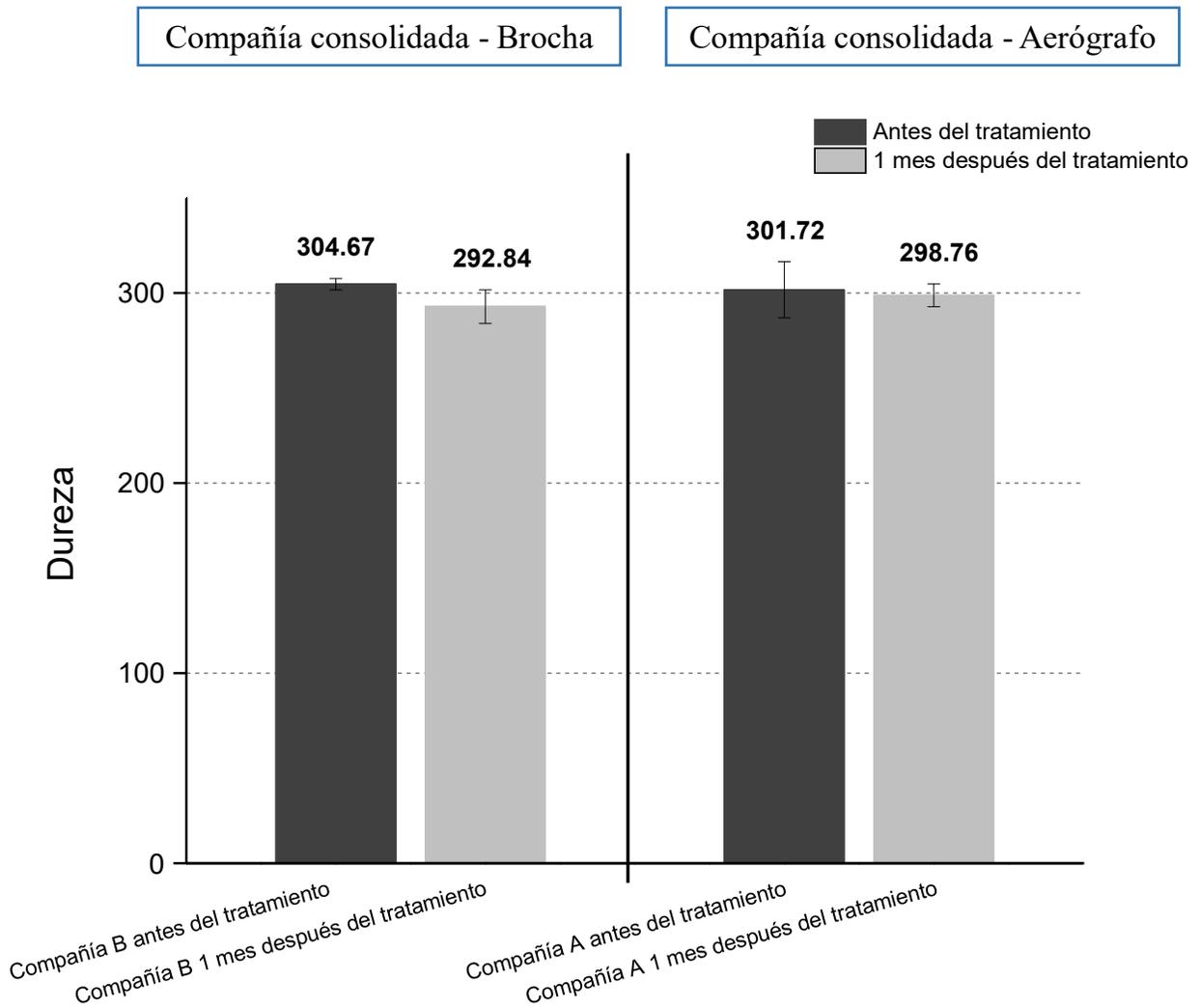


Figura 68. Valores de dureza superficial para las muestras de cantera gris (Compañía), antes y 1 mes después del tratamiento consolidante con brocha (derecha) y por aspersión (izquierda).

Por el contrario, en el caso de la cantera gris tratada con THEOS-Qui, se observa que usando cualquiera de los métodos de aplicación se presenta un decremento en la dureza superficial, contrario a lo que se busca en un tratamiento consolidante; por lo tanto, probablemente la formulación híbrida THEOS-Qui no está resultando útil para fines de consolidación en piedras de cantera gris. El valor en el decremento es menor para el caso de la aplicación por aspersión, ya que para la muestra de Compañía tratada con brocha, el valor es de 11.83 unidades, mientras que para la tratada con aerógrafo, de 2.96 unidades; de esta forma se puede además concluir que utilizar el método con brocha, definitivamente no es una opción para aplicar tratamiento consolidante a piedras de cantera gris.

Los resultados a continuación corresponden a las muestras de cantera rosa con tratamiento hidrofugante aplicado por ambos métodos (Figuras 69).

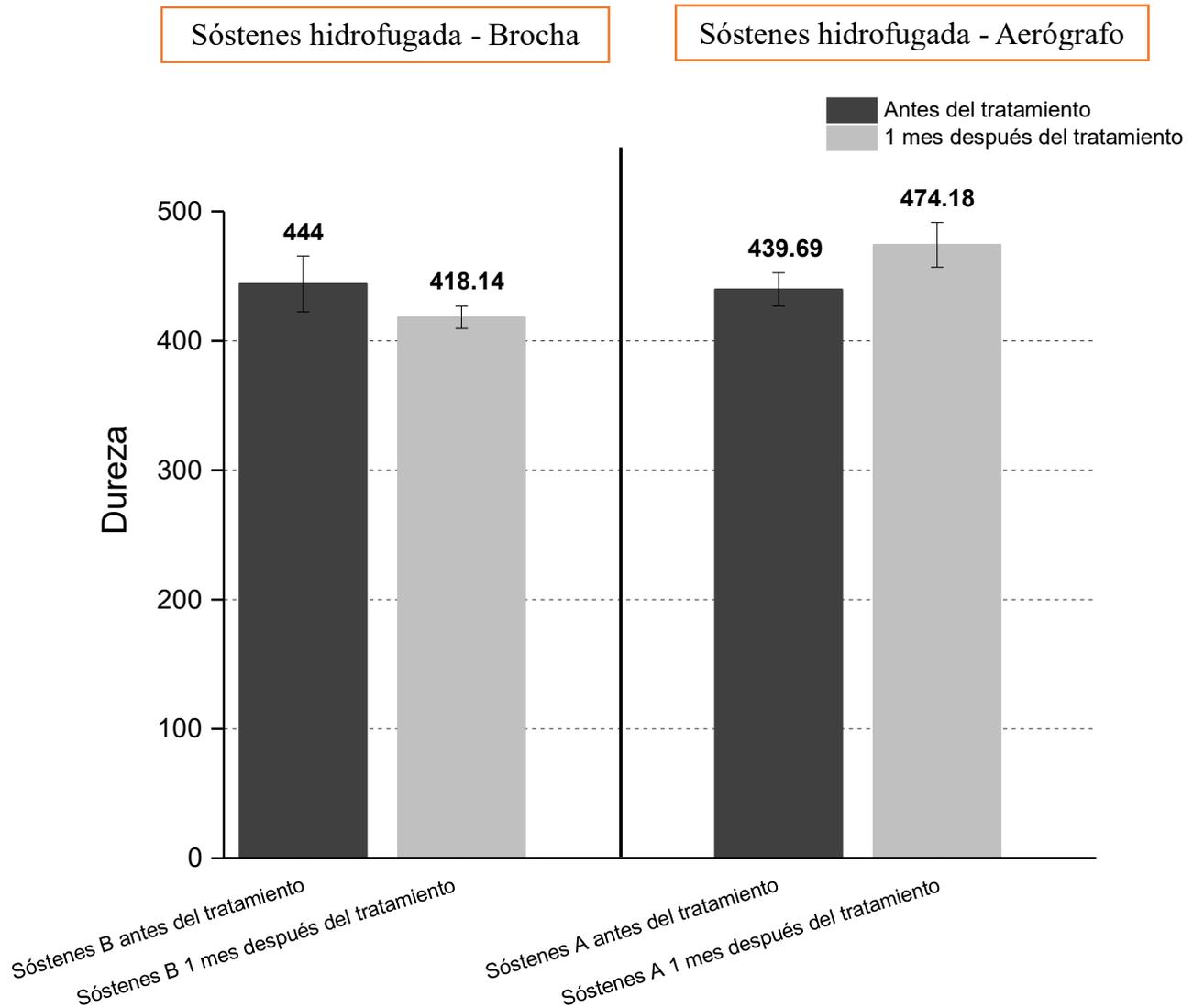


Figura 69. Valores de dureza superficial para las muestras de cantera rosa (Sóstenes), antes y 1 mes después del tratamiento hidrofugante con brocha (derecha) y por aspersión (izquierda).

Para el caso de las muestras de cantera rosa tratadas con hidrofugante MeTHEOS-Qui, se presentaron dos situaciones muy diferentes. Aplicando la formulación por el método de aspersión, se logra un incremento de 34.49 unidades en la dureza superficial; por el contrario, usando la brocha como método de aplicación, se presenta un decremento de 25.86 unidades en la dureza superficial. Por lo tanto, en este

caso la formulación híbrida MeTHEOS-Qui no es efectiva para dar tratamiento hidrofugante a piedras de cantera rosa. Se puede concluir que utilizar el método de brocha para aplicar tratamiento hidrofugante sobre piedras de cantera rosa, no resulta efectivo, al contrario del método por aspersión, que si podría ser empleado para este fin.

Finalmente los siguientes resultados corresponden a las muestras de cantera gris con tratamiento hidrofugante aplicado por ambos métodos (Figura 70).

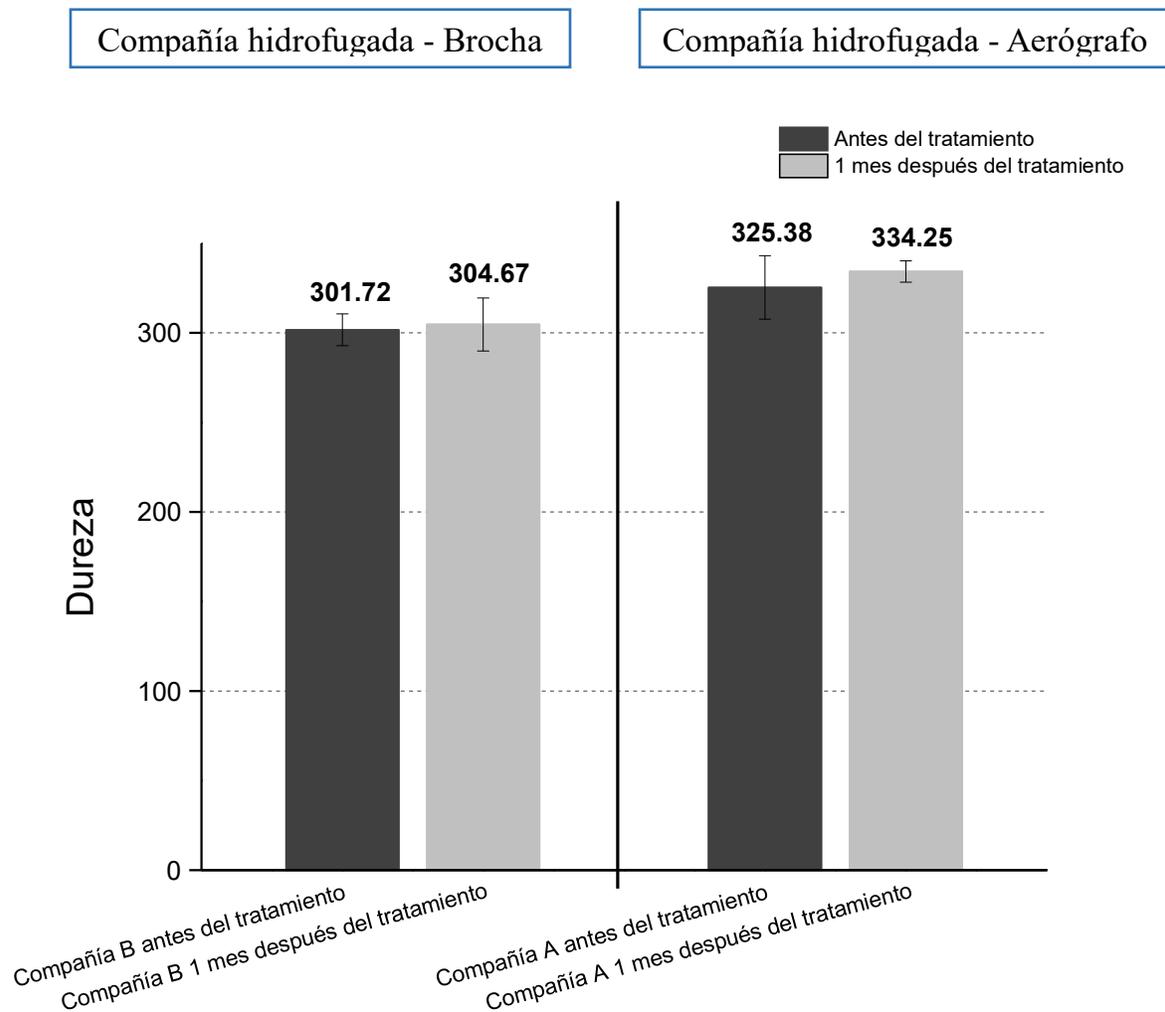


Figura 70. Valores de dureza superficial para las muestras de cantera gris (Compañía), antes y 1 mes después del tratamiento hidrofugante con brocha (derecha) y por aspersión (izquierda).

Como se observa para las muestras de cantera gris a las que se les aplicó tratamiento hidrofugante MeTHEOS-Qui, el uso de cualquiera de los métodos de aplicación conduce a un incremento en la dureza superficial, pero el incremento mayor cuando se utiliza el método por aspersion. Para Compañía tratada con brocha el incremento es de 2.95 unidades, mientras que para la muestra tratada con el aerógrafo, de 8.87 unidades. Por lo tanto, resulta más efectivo aplicar formulación hidrofugante mediante el método de aspersion, sobre piedras de cantera gris.

Como se mencionó en la sección de metodologías, la determinación de la dureza superficial permite generar una idea inicial y aproximada del efecto de la consolidación sobre un material pétreo, y de sus métodos de aplicación, incluso con un pequeño aumento en la dureza de las muestras [75].

Dicho lo anterior y con base en los resultados mostrados, es posible concluir que tanto para fines de consolidación como de tratamiento hidrofugante a muestras de naturaleza silíceas, como lo son las canteras, es mucho mejor utilizar el método por aspersion para la aplicación de las formulaciones THEOS-Qui y MeTHEOS-Qui, ya que aportan mejores resultados en el incremento de los valores de dureza superficial; además, se mostró que la aplicación con brocha genera un decremento en la dureza para los casos de cantera gris con consolidante y cantera rosa con hidrofugante, contrario a lo que se busca en los tratamientos conservantes. Finalmente, debido a que la aplicación con aerógrafo también condujo a un decremento en la dureza para la muestra de la Compañía con formulación consolidante, se podría concluir que el híbrido THEOS-Qui no es efectivo para fines de consolidación sobre piedras de cantera gris, pero si lo es para la cantera rosa; mientras que el híbrido MeTHEOS-Qui es efectivo para dar tratamiento hidrofugante en ambos tipos de piedra, eligiendo el método apropiado.

Además, estos resultados pueden correlacionarse con las medidas de resistencia a la compresión, resultados que se muestran a continuación.

4.3.1.3.2. *Ensayo mecánico de compresión*

En la metodología para estos ensayos se mencionó que las propiedades mecánicas reflejan el efecto del tratamiento consolidante o hidrofugante sobre la cohesión interna de la matriz de la piedra y la adhesión entre sus constituyentes [78]. Los resultados obtenidos se grafican en una de curva esfuerzo-deformación [61].

Para el caso de las muestras a las que se les aplicó el híbrido THEOS-Qui, se busca un incremento o mejora en las propiedades mecánicas como resistencia a la tracción y a la carga máxima; mientras que para los materiales tratados con el híbrido MeTHEOS-Qui, se busca que por lo menos no exista un decremento en dichas propiedades.

Los gráficos que se muestran a continuación, corresponden a las curvas de esfuerzo-deformación y a los valores de carga máxima obtenidos para muestras de cantera rosa (Sóstenes) y cantera gris (Compañía), antes y 1 mes después de haber sido tratadas con las formulaciones consolidante THEOS-Qui e hidrofugante MeTHEOS-Qui por los métodos de brocha y aspersion.

A continuación se presentan los resultados para las muestras de cantera rosa (Sóstenes), sin tratamiento y tratada con el consolidante THEOS-Qui por el método de brocha (Figuras 71 y 72).

Sóstenes consolidada - Brocha

Sóstenes consolidada - Aspersión

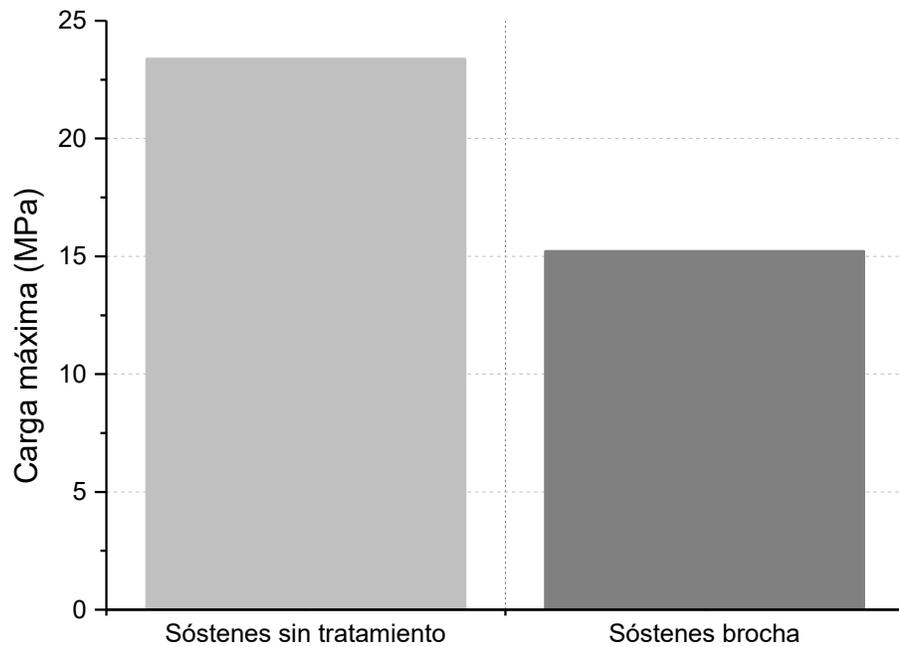


Figura 71. Carga máxima soportada por las muestras de cantera rosa (Sóstenes), sin tratamiento y 1 mes después de aplicarle consolidante THEOS-Qui por el método de brocha. En la parte superior se muestran fotografías del aspecto de las muestras al terminar los ensayos de compresión uniaxial.

De manera aproximada, en las fotografías de la Figura 71 se puede notar que la muestra a la que se le aplicó consolidante resistió menos que la se encuentra sin tratamiento, ya que en su aspecto se observa partida en pedazos grandes, mientras que la muestra sin tratar parece solo fisurada. Esto podría significar que la muestra consolidada llegó más rápido o resistió menos al punto de falla.

En cuanto al valor para la carga máxima o resistencia a la compresión uniaxial, se puede ver que efectivamente la muestra sin tratamiento resiste más que la muestra con consolidante; Sóstenes sin tratar resiste 23.38 MPa, mientras que Sóstenes con tratamiento 15.23 MPa. Según la ISRM (Sociedad Internacional Mecánica de Rocas), ambos valores se encuentran dentro de un intervalo bajo en cuanto a resistencia de un material (5 - 25 MPa: resistencia baja), sin embargo existe una diferencia de casi 10 unidades entre la probeta tratada y la no tratada.

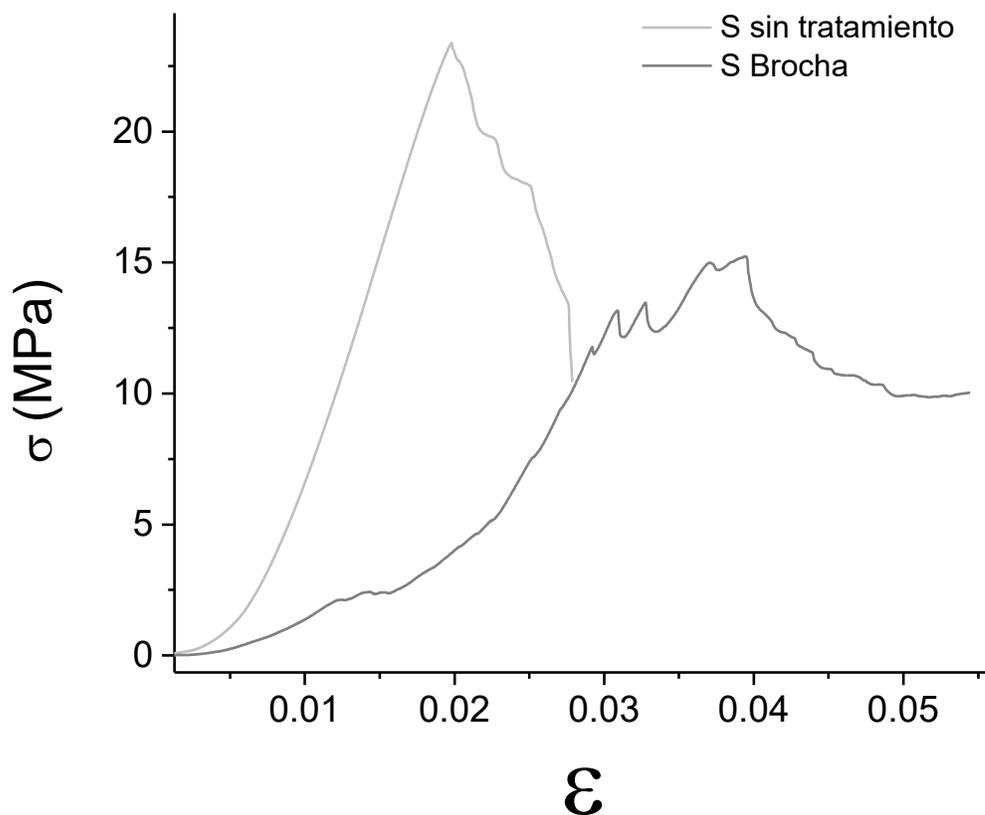


Figura 72. Curvas de esfuerzo-deformación para las muestras de cantera rosa (Sóstenes), sin tratamiento y 1 mes después de aplicarle consolidante THEOS-Qui por el método de brocha.

En el gráfico de la Figura 72 se observan las curvas de esfuerzo-deformación para ambas muestras. El comportamiento de dichas curvas muestran la menor resistencia a la tracción descrita anteriormente, o menor tensión de compresión máxima soportada por la muestra de cantera rosa con tratamiento (15.23 MPa), frente al esfuerzo elástico impreso sobre ella.

Como se ha comentado, el objetivo de un consolidante debe ser ayudar a cohesionar las partículas de los materiales pétreos deteriorados, de forma que dicho material se conserve fuerte para resistir presiones y fuerzas externas. Dicho lo anterior, la situación que se observa en los resultados no debería ocurrir al aplicar el tratamiento consolidante sobre las muestras pétreas, por lo tanto, el híbrido THEOS-Qui no es útil para fines de consolidación sobre piedras de cantera rosa, ya que resultaría contraproducente aplicarle esta formulación, empeorando sus propiedades mecánicas.

Los resultados a continuación corresponden a las muestras de cantera gris (Compañía), sin tratamiento y tratadas con el consolidante THEOS-Qui por los métodos de brocha y aspersión (Figuras 73 y 74).

Compañía consolidada - Brocha



Compañía consolidada - Aspersión

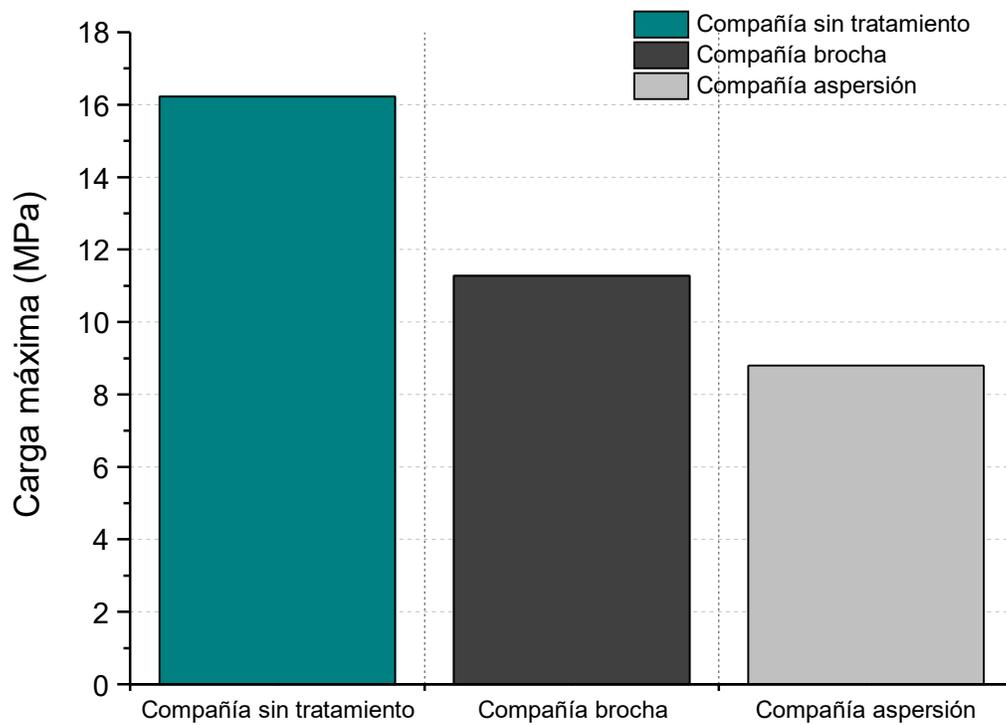


Figura 73. Carga máxima soportada por las muestras de cantera gris (Compañía), sin tratamiento y 1 mes después de aplicarle consolidante THEOS-Qui por ambos métodos: brocha y aspersión. En la parte superior se muestran fotografías del aspecto de las muestras al terminar los ensayos de compresión uniaxial.

En las fotografías de la Figura 73 se observa que tanto la muestra a la que se le aplicó consolidante con brocha como a la que se le aplicó con aerógrafo, se partieron en pedazos, sin embargo la muestra tratada por aspersión se observa partida en más pedazos de menor tamaño. Esto podría significar que la muestra consolidada con brocha resistió de mejor forma antes al llegar al punto de falla.

Al revisar el valor para la carga máxima de las muestras con tratamiento consolidante, efectivamente se comprueba que Compañía tratada con brocha resiste más que la probeta tratada por aspersión, siendo sus valores de 11.27 MPa y 8.79 MPa, respectivamente. Sin embargo, nuevamente se presenta que la muestra sin tratamiento resiste más que las muestras con consolidante; Compañía sin tratar resiste 16.22 MPa. Según la ISRM, los tres valores están dentro del intervalo bajo en cuanto a resistencia (5 - 25 MPa: resistencia baja), sin embargo sigue siendo mayor el valor para la probeta no tratada frente a las consolidadas.

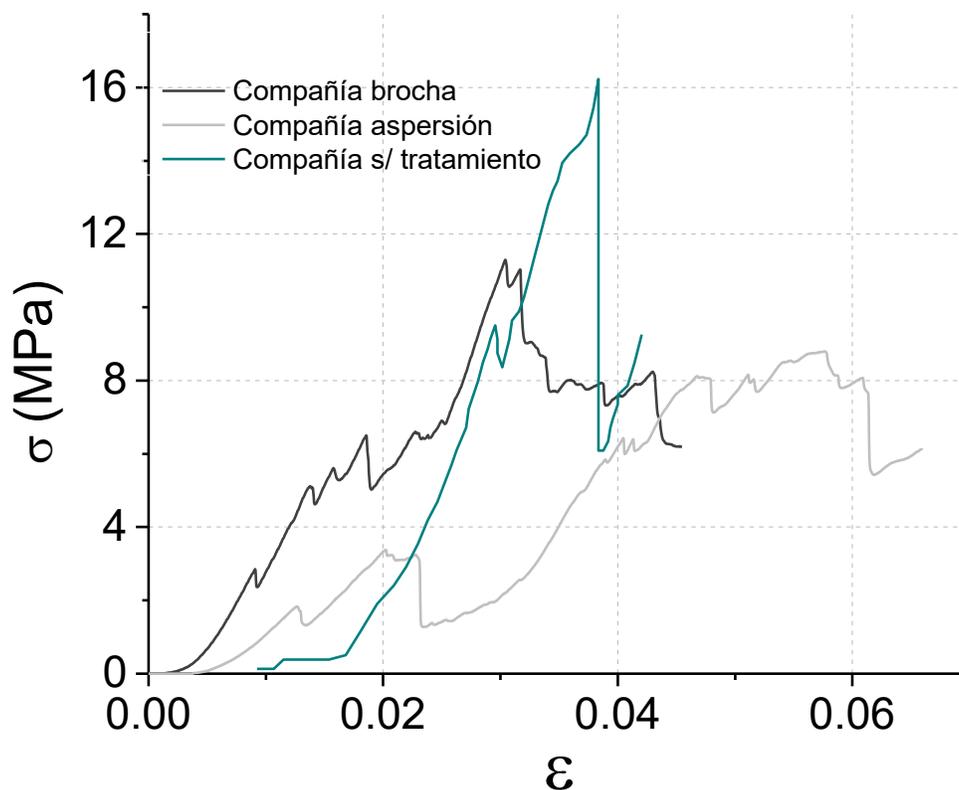


Figura 74. Curvas de esfuerzo-deformación para las muestras de cantera gris (Compañía), sin tratamiento y 1 mes después de aplicarle consolidante THEOS-Qui por los método de brocha y aspersión.

En la Figura 74 se muestran las curvas de esfuerzo-deformación para las tres muestras. En ellas puede verse la menor tensión de compresión máxima soportada por las muestras consolidadas, que por la muestra de cantera gris sin tratamiento.

Nuevamente la situación que se observa no es la ideal después de aplicar el tratamiento consolidante sobre las muestras pétreas, por lo tanto, el híbrido THEOS-Qui tampoco resulta efectivo para fines de consolidación sobre piedras de cantera gris, ya que al aplicar la formulación, también empeoran las propiedades mecánicas de las piedras.

Además, el uso de la técnica por aspersión para aplicar el consolidante, conduce al valor de resistencia más bajo de todos, por lo tanto, podría pensarse que en el hipotético caso de que la formulación sí funcionara, lo ideal sería el uso de la técnica de aplicación con brocha.

A continuación se presentan los resultados para las muestras de cantera rosa (Sóstenes), sin tratamiento y tratadas con el hidrofugante MeTHEOS-Qui por los métodos de brocha y aspersión (Figuras 75 y 76).

Sóstenes hidrofugada - Brocha



Sóstenes hidrofugada - Aspersión

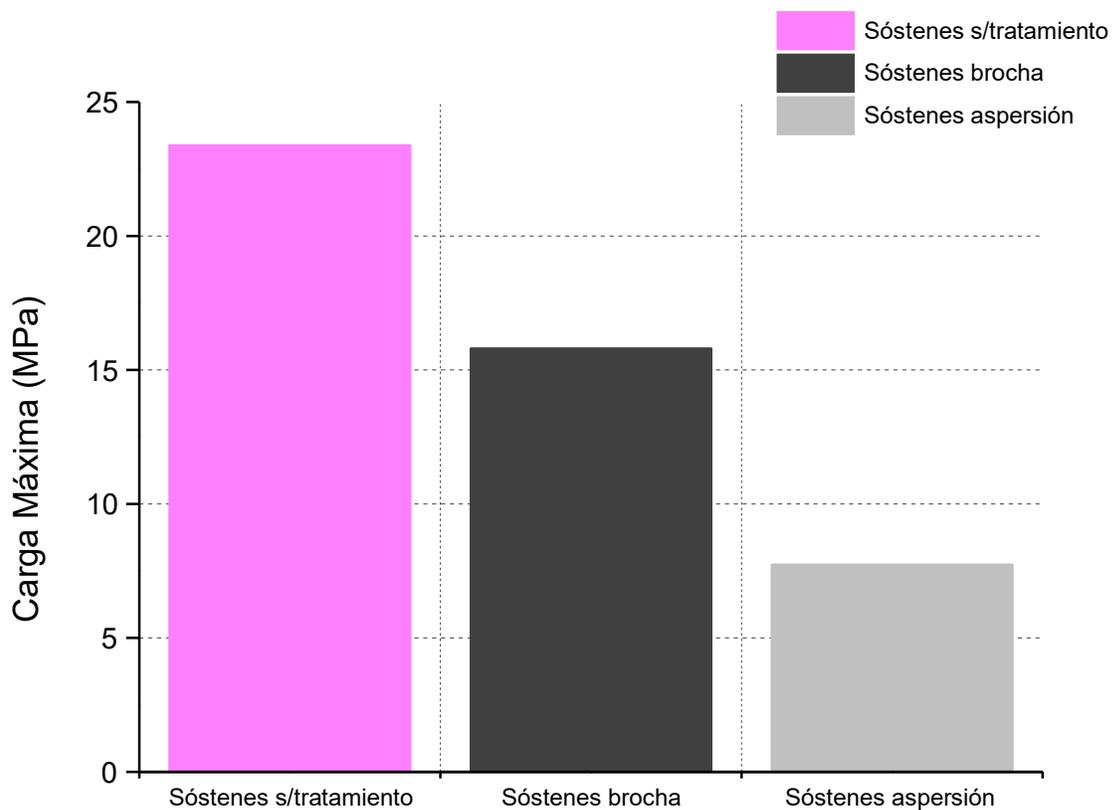


Figura 75. Carga máxima soportada por las muestras de cantera rosa (Sóstenes), sin tratamiento y 1 mes después de aplicarle hidrofugante MeTHEOS-Qui por ambos métodos: brocha y aspersión. En la parte superior se muestran fotografías del aspecto de las muestras al terminar los ensayos de compresión uniaxial.

En las fotografías de la Figura 75 se observa que la muestra a la que se le aplicó el hidrofugante con brocha sufrió rupturas importantes, perdiendo partes de la probeta; mientras que la tratada con el aerógrafo únicamente presenta fisuras. Por lo tanto, la muestra hidrofugada con brocha resiste de mejor forma antes al llegar al punto de falla.

Revisando el valor para la carga máxima de las muestras con tratamiento hidrofugante, se comprueba que Compañía tratada con brocha resiste más que la probeta tratada por aspersión; sus valores son de 15.80 MPa y 7.74 MPa, respectivamente. Pero una vez más, así como el caso de las muestras consolidadas, se presenta que la muestra sin tratamiento resiste más que las muestras que fueron tratadas; Compañía sin tratar resiste 23.38 MPa. Nuevamente los tres valores se encuentran dentro del intervalo bajo de resistencia (5 - 25 MPa: resistencia baja), sin embargo es mucho mayor el valor para la probeta no tratada frente a las que tienen aplicado el tratamiento hidrofugante.

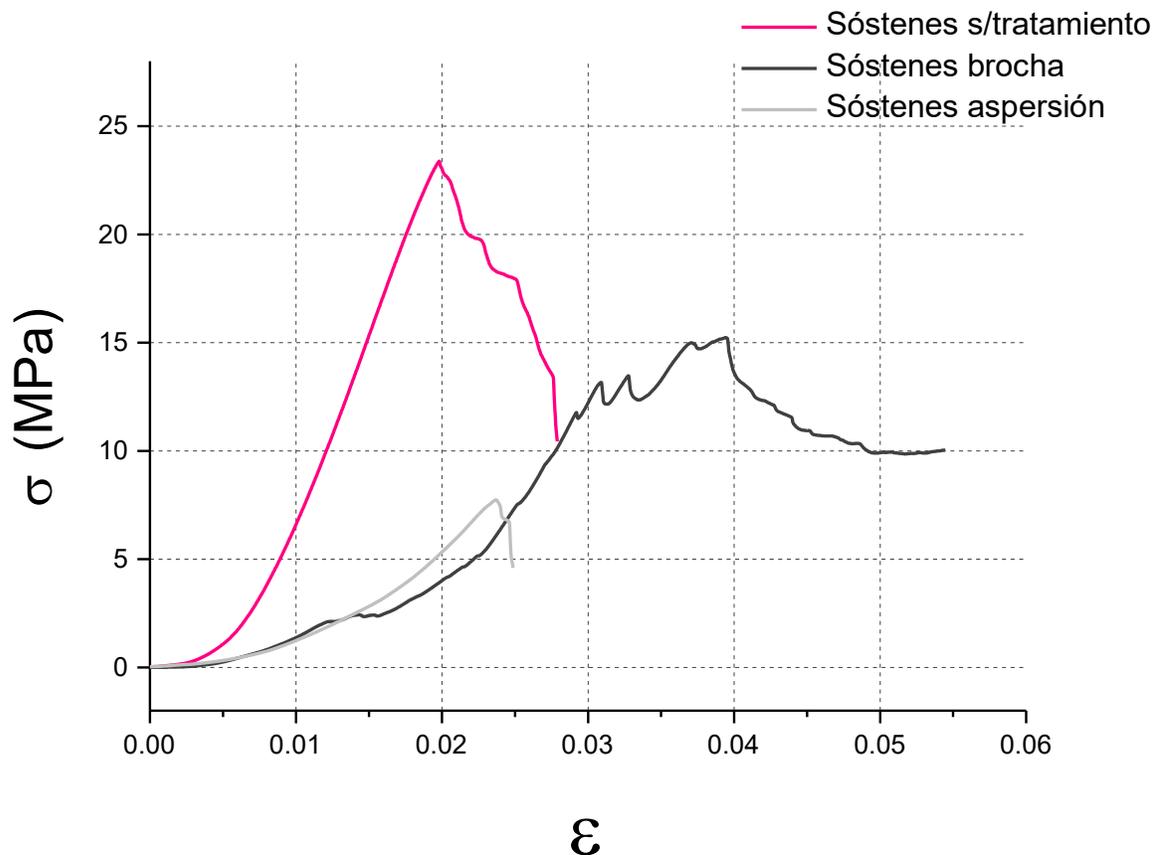


Figura 76. Curvas de esfuerzo-deformación para las muestras de cantera rosa (Sóstenes), sin tratamiento y 1 mes después de aplicarle hidrofugante MeTHEOS-Qui por los método de brocha y aspersión.

En la Figura 76 se muestran las curvas de esfuerzo-deformación para las tres muestras. En ellas se observa la menor tensión de compresión máxima soportada por las muestras hidrofugadas, que por la muestra de cantera rosa sin tratamiento.

La situación aquí presentada tampoco es la ideal después de aplicar un tratamiento hidrofugante sobre las muestras pétreas, ya que en este caso, debido a que la acción de este tipo de tratamientos idealmente solo ocurre en la superficie del material, no es necesaria una mejora en las propiedades mecánicas, sin embargo se busca que al menos se mantengan. Por lo tanto, el híbrido MeTHEOS-Qui tampoco resulta efectivo para fines de tratamiento hidrofugante sobre piedras de cantera rosa, ya que si empeora las propiedades mecánicas de las piedras al serle aplicado.

Y nuevamente resulta que el uso de la técnica por aspersión para aplicar el hidrofugante, conduce al valor de resistencia más bajo de todos, por lo tanto, podría pensarse que en el hipotético caso de que la formulación funcionara, lo ideal sería el uso de la técnica de aplicación con brocha.

Finalmente se muestran los resultados para muestras de cantera gris (Compañía), sin tratamiento y tratada con el hidrofugante MeTHEOS-Qui por ambos métodos (Figuras 77 y 78).

Compañía hidrofugada - Brocha

Compañía hidrofugada - Aspersión

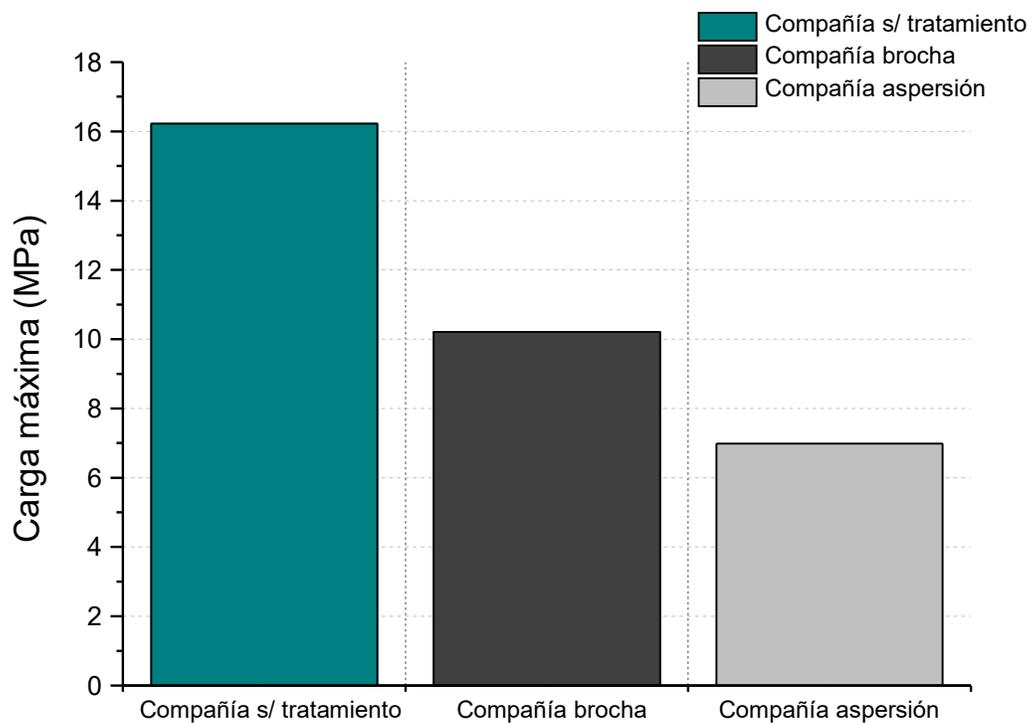


Figura 77. Carga máxima soportada por las muestras de cantera gris (Compañía), sin tratamiento y 1 mes después de aplicarle hidrofugante MeTHEOS-Qui por ambos métodos: brocha y aspersión. En la parte superior se muestran fotografías del aspecto de las muestras al terminar los ensayos de compresión uniaxial.

En las fotografías de la Figura 77 se observa que tanto la muestra a la que se le aplicó hidrofugante con brocha como a la que se le aplicó con aerógrafo, se partieron en pedazos, incluso en las fotos aparecen únicamente pedazos grandes rescatados de las probetas ensayadas; así que en este caso, con base únicamente en las fotografías no es posible concluir que muestra resistió de peor forma al punto de falla.

Pero revisando el valor para la carga máxima de las muestras con el tratamiento hidrofugante, se observa que Compañía tratada con brocha resiste más que la probeta tratada por aspersión, siendo sus valores de 10.21 MPa y 6.98 MPa, respectivamente. Sin embargo, nuevamente se presenta la situación de que la muestra sin tratamiento resiste más que las muestras con consolidante; Compañía sin tratar resiste 16.22 MPa. Estos valores también se encuentran dentro del intervalo bajo en cuanto a resistencia de un material (5 - 25 MPa: resistencia baja) según la ISRM, sin embargo, el valor para la probeta no tratada frente a las que tienen aplicado el tratamiento hidrofugante, es mayor.

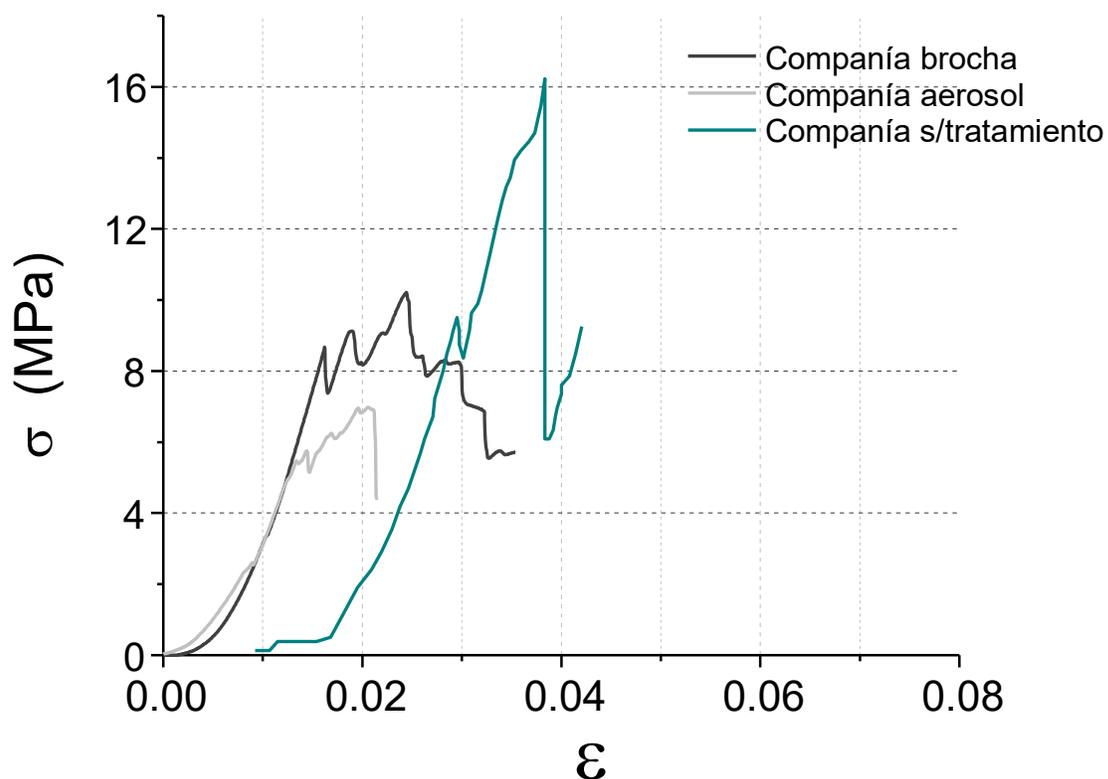


Figura 78. Curvas de esfuerzo-deformación para las muestras de cantera gris (Compañía), sin tratamiento y 1 mes después de aplicarle hidrofugante MeTHEOS-Qui por los método de brocha y aspersión.

En la Figura 78 se muestran las curvas de esfuerzo-deformación para las tres muestras. En ellas puede verse la menor resistencia a la tracción soportada por las muestras con hidrofugante, que por la muestra de cantera gris sin tratamiento.

En esta caso ocurre el mismo fenómeno no deseado que el observado en los resultados anteriores después de aplicar tratamiento sobre las muestras pétreas, por lo tanto, el híbrido MeTHEOS-Qui tampoco es efectivo para fines de tratamiento hidrofugante sobre piedras de cantera gris, ya que al aplicar la formulación empeoran las propiedades mecánicas de la piedra.

Y de igual forma puede concluirse que el uso de la técnica por aspersion para aplicar el hidrofugante, conduce al peor valor de resistencia, por lo tanto, en el hipotético caso de que la formulación funcionara, el uso del método de aplicación con brocha resultaría más efectivo.

Con todo lo analizado anteriormente, se puede concluir que las formulaciones híbridas consolidante THEOS-Qui e hidrofugante MeTHEOS-Qui, no están resultando útiles ni efectivas para mejorar la cohesión en materiales pétreos de naturaleza silícea, como lo son las canteras rosa y gris; por el contrario, empeoran las propiedades mecánicas de dichos materiales. Existe un decremento en la resistencia a la carga máxima y en la resistencia a la tracción en los dos tipos de cantera mediante los dos diferentes métodos de aplicación, brocha y aspersion, frente a muestras que no tienen ningún tratamiento aplicado.

Esto quizá sugiere poca capacidad de consolidación de silicatos de etilo para este tipo de piedras. Pero esta conclusión es aproximada, porque como ya se ha mencionado, también deben de tomarse en cuenta otros factores importantes como la porosidad de la piedra, la cantidad de producto necesario para dar tratamiento a cada tipo de piedra, el número de aplicaciones e intervalo de tiempo entre ellas, la viscosidad de las formulaciones, entre otros; todo con la finalidad de conseguir la penetración deseada, y por lo tanto una probable mejora en las propiedades mecánicas de los materiales pétreos de esta naturaleza.

4.3.1.3.3. Conclusión

La función de un consolidante es mejorar principalmente la cohesión, la dureza y la resistencia a la tracción de los materiales pétreos a los que se les aplica; mientras que con un hidrofugante deben al menos no disminuir estas propiedades.

Los análisis de dureza superficial permitieron generar una idea inicial y aproximada del efecto de los tratamientos conservantes sobre las muestras de cantera, y de los métodos de aplicación brocha y aspersion. Con base en los resultados fue posible concluir que tanto para fines de consolidación como de tratamiento hidrofugante sobre muestras de naturaleza silícea, es mucho mejor utilizar el método por aspersion para la aplicación de ambas formulaciones, THEOS-Qui y MeTHEOS-Qui, ya que arrojan mejores resultados en el incremento de los valores de dureza superficial; además, se observó que la aplicación con brocha genera un decremento en la dureza para cantera gris con consolidante y cantera rosa con hidrofugante, contrario a lo que se busca en los tratamientos conservantes. La aplicación con aerógrafo también condujo a un decremento en la dureza para cantera gris con formulación consolidante, por lo tanto se concluye que el híbrido THEOS-Qui no es efectivo para fines de consolidación sobre piedras de cantera gris, pero si lo es para la cantera rosa; mientras que el híbrido MeTHEOS-Qui es efectivo para dar tratamiento hidrofugante en ambos tipos de piedra, eligiendo el método apropiado. Dichos resultados se correlacionaron con las medidas de resistencia a la compresión.

Con base al análisis para los ensayos de compresión uniaxial, se determinó que las formulaciones híbridas consolidante THEOS-Qui e hidrofugante MeTHEOS-Qui no están resultando útiles ni efectivas para mejorar la cohesión en materiales pétreos de naturaleza silícea, ya que contrario al objetivo, empeoran las propiedades mecánicas de dichos los materiales pétreos. Existe un decremento en la resistencia a la carga máxima y en la resistencia a la tracción en los dos tipos de cantera mediante los dos diferentes métodos de aplicación, brocha y aspersion, frente a muestras que no tienen ningún tratamiento aplicado. Esto quizá también sugiere poca capacidad de consolidación de silicatos de etilo para este tipo de piedras, aunque deben de tomarse en cuenta otros factores importantes como la porosidad de la piedra, la cantidad de producto necesario para dar tratamiento a cada tipo de piedra, el número de aplicaciones e intervalo de tiempo entre ellas, la viscosidad de las formulaciones, entre otros, con la finalidad de alcanzar la penetración deseada, y por lo tanto una probable mejora en las propiedades mecánicas de los materiales pétreos de esta naturaleza.

4.3.1.4. Grado de hidrofobicidad

Como se comentó en la sección 3, un tratamiento hidrofugante está destinado a prevenir o reducir la penetración del agua en los materiales pétreos y minimizar la tasa de decadencia. Entonces, al aplicar un tratamiento de esta naturaleza, es deseable una reducción en la absorción de agua, ya que este es uno de los principales agentes de meteorización en las rocas [57]. Por lo tanto, se busca que los materiales silíceos tratados, adquieran propiedades repelentes al agua en su superficie cuando se les aplique la formulación MeTHEOS-Qui.

Las pruebas realizadas para analizar la capacidad del híbrido MeTHEOS-Qui para disminuir el acceso del agua en las piedras de cantera rosa y gris, fueron absorción de agua con tubo de Karsten y ángulo de contacto estático.

4.3.1.4.1. Absorción de agua (Tubo de Karsten)

Este ensayo se utilizó para determinar la velocidad de absorción capilar de la superficie de las muestras de cantera rosa (Sóstenes) y gris (Compañía) sin tratamiento y tratadas con la formulación hidrofugante MeTHEOS-Qui aplicada mediante los métodos de brocha y aspersión. Los resultados se trazaron en gráficos donde el volumen absorbido está en una función del tiempo.

Se utilizó un tubo de Karsten con graduación de 4 mL adherido a la superficie de la probeta a ensayar, y se determinó la tasa de absorción para cada cantera tratada por ambos métodos de aplicación.

Los resultados mostrados a continuación corresponden a muestras de cantera rosa (Sóstenes) sin tratamiento y a las que les fue aplicado el híbrido MeTHEOS-Qui (Figura 79, Tabla 19).

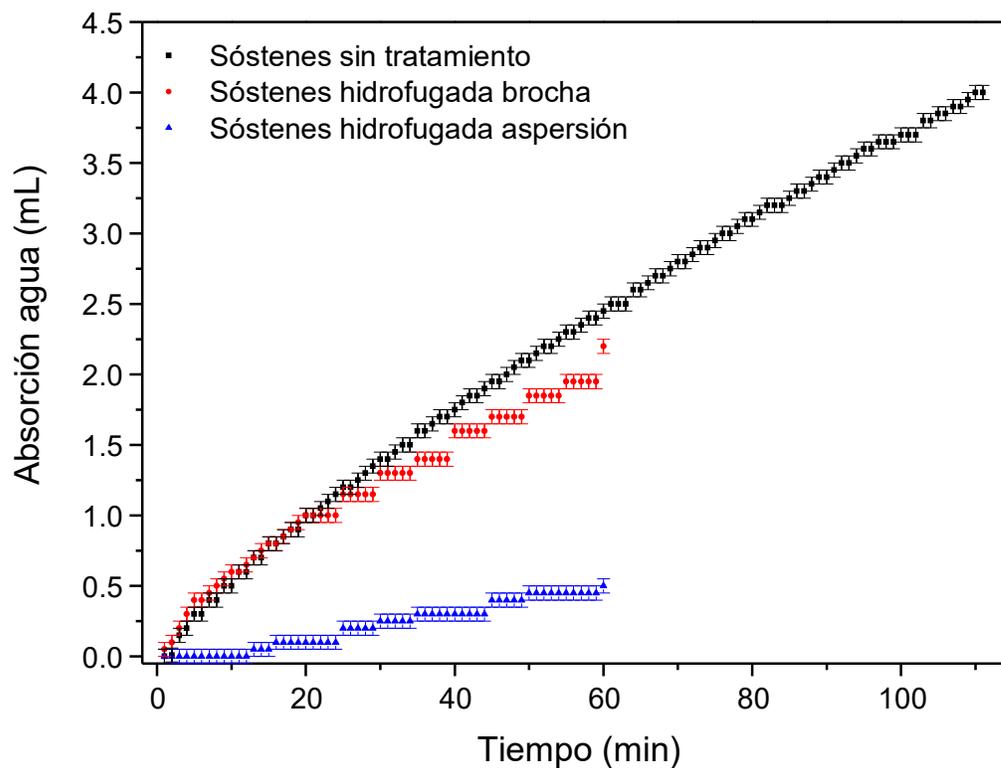


Figura 79. Curvas correspondientes a la tasa de absorción de agua para las muestras de cantera rosa (Sóstenes) sin tratamiento y con formulación MeTHEOS-Qui aplicada mediante brocha y por aspersión.

Tabla 19. Tasa de absorción de agua para las muestras de cantera rosa (Sóstenes) sin tratamiento y con formulación MeTHEOS-Qui aplicada mediante brocha y por aspersión.

Material	Tasa de absorción de agua (mL/min)
Sóstenes sin tratamiento	0.051
Sóstenes B	0.01
Sóstenes A	0.009

Es posible observar en los resultados que la tasa de absorción más baja se da para la muestra a la que se le aplicó el tratamiento hidrofugante con el aerógrafo, es decir, el agua es absorbida a una velocidad menor, mientras que la tasa más elevada corresponde a la muestra sin tratamiento; dicha muestra absorbe alrededor de 5 veces más rápido que las probetas con hidrofugante aplicado. De hecho, los ensayos correspondientes a las muestras con tratamiento fueron detenidos al cabo de 60 min, ya que las probetas dejaron de absorber agua.

Con ello es posible concluir que el híbrido MeTHEOS-Qui con función hidrofugante, es efectivo para dar tratamiento a piedras de cantera rosa. Y como se muestra en los resultados, es más apropiado utilizar el método de aplicación por aspersión, ya que con base en el valor de la tasa de absorción, parece reducir de mejor manera la penetración del agua en el material pétreo.

Los resultados a continuación corresponden a muestras de cantera gris (Compañía) sin tratamiento y a las que les fue aplicado el híbrido MeTHEOS-Qui (Figura 80, Tabla 20).

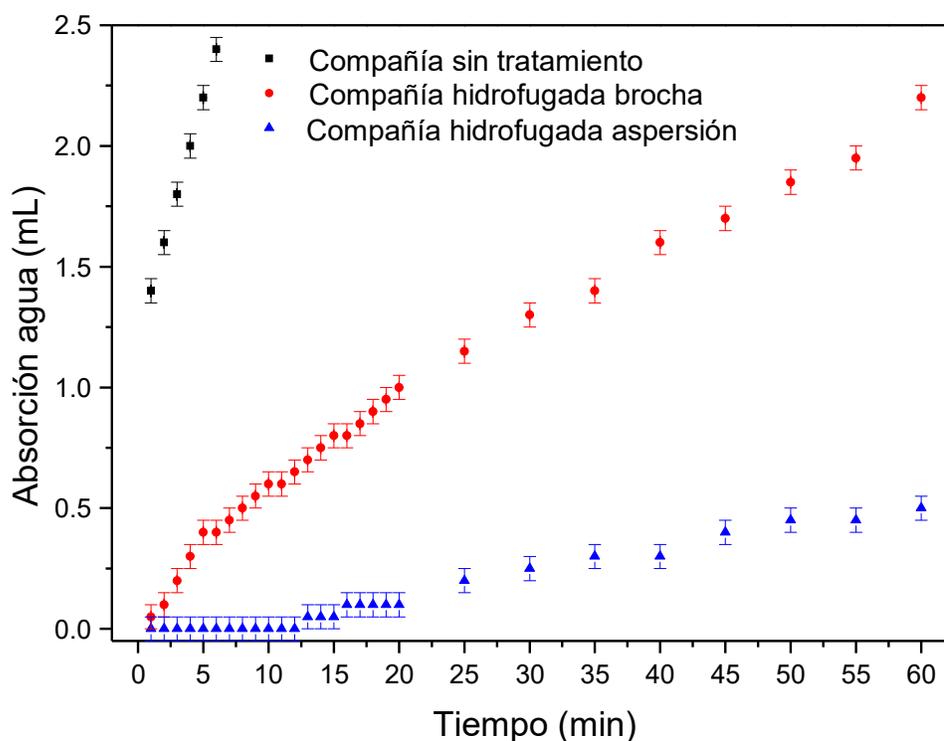


Figura 80. Curvas correspondientes a la tasa de absorción de agua para las muestras de cantera gris (Compañía) sin tratamiento y con formulación MeTHEOS-Qui aplicada mediante brocha y por aspersión.

Tabla 20. Tasa de absorción de agua para las muestras de cantera gris (Compañía) sin tratamiento y con formulación MeTHEOS- Qui aplicada mediante brocha y por aspersión.

Material	Tasa de absorción de agua (mL/min)
Compañía sin tratamiento	0.108
Compañía B	0.04
Compañía A	0.008

En los resultados se observa que al igual que para la cantera rosa, la tasa de absorción más baja pertenece a la muestra donde se aplicó el tratamiento hidrofugante con aerógrafo; mientras que la tasa más alta corresponde a la muestra sin tratamiento. En este caso, dicha muestra absorbe casi 3 veces más rápido que la muestra tratada con brocha, y 13.5 veces más rápido que la tratada por aspersión. Los ensayos para las muestras con tratamiento también se detuvieron al cabo de 60 min, ya que las probetas dejaron de absorber agua; por el contrario, la muestra sin tratamiento terminó de absorber el agua contenida en la probeta en menos de 10 min.

Por lo tanto, el híbrido MeTHEOS-Qui también es efectivo para dar tratamiento a piedras de cantera gris, arrojando buenos resultados aún con el hecho de que este material pétreo es más poroso. Y de la misma forma que para la cantera rosa, resulta mejor utilizar el método de aplicación por aspersión, ya que también parece reducir de mejor manera la penetración del agua en el material pétreo.

4.3.1.4.2. *Ángulo de contacto estático*

Las pruebas para conocer el valor del ángulo de contacto entre el agua y la superficie de los materiales silíceos tratados, permitieron determinar la capacidad hidrorrepelente en dichos materiales, y por lo tanto la eficacia de la formulación hidrofugante MeTHEOS-Qui para proporcionar protección

hidrófoba, así como de los métodos de aplicación utilizados para depositar el híbrido sobre las piedras.

Como se describió en la sección 3, para analizar el grado de hidrofobicidad se han establecido valores en el ángulo de contacto, θ . Por encima de 90° , la superficie refiere un carácter hidrófobo; mientras que para valores de θ inferiores a 90° , el material presenta hidrofilia [38].

A continuación se presentan los resultados de las pruebas y los valores calculados para la determinación del ángulo de contacto entre la curvatura de la gota y la superficie de las muestras de cantera rosa (Sóstenes) y gris (Compañía), tratadas con la formulación hidrofugante MeTHEOS-Qui mediante los métodos de brocha y aspersion. Los datos fueron obtenidos con ayuda del software Image j.

En la Figura 81 se muestran fotografías de algunos de los ensayos realizados sobre probetas de Sóstenes tratada por ambos métodos.

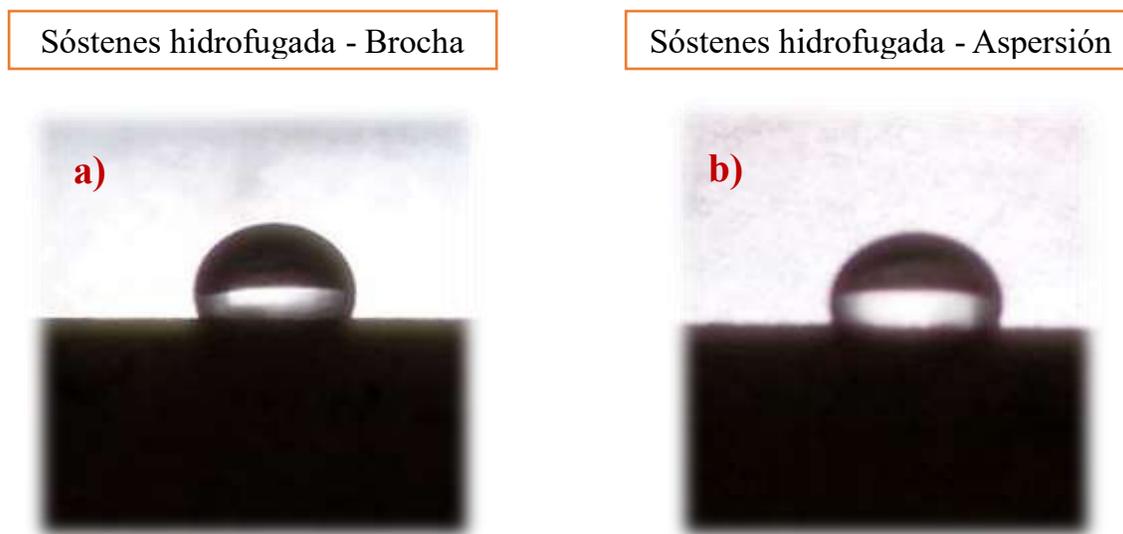


Figura 81. Ensayos para la determinación del ángulo de contacto, θ , entre la gota de agua depositada y la superficie de muestras de cantera rosa (Sóstenes) tratadas con la formulación hidrofugante MeTHEOS-Qui a) con brocha; b) por aspersion.

En las fotografías es posible observar que aplicando la formulación hidrofugante mediante cualquiera de las dos técnicas, aparentemente se consigue la formación de una gota bien definida y que permanece sobre la superficie de las muestras pétreas.

En la Tabla 21 se muestra el valor para el ángulo de contacto, θ , obtenido para cada muestra de cantera rosa tratada con el híbrido MeTHEOS-Qui por uno u otro método de aplicación, así como el comportamiento según el valor de θ , y el porcentaje de hidrofugación correspondiente.

El porcentaje de hidrofugación se calculó tomando el número de ensayos que arrojan un valor de θ mayor a 90° , del total de los 48 ensayos realizados sobre la superficie de las diferentes caras de las probetas de cantera rosa. Durante los ensayos, existen zonas en las que la gota se forma con una curvatura un poco menos definida, obteniendo para este tipo de casos, valores de θ ligeramente menor a 90° ; de ahí que las muestras no presenten un 100% de hidrofobia, ya que lo ideal es tomar en cuenta la totalidad de la superficie tratada con la formulación hidrofugante y ensayada.

Tabla 21. Valores obtenidos para el ángulo de contacto, θ , en muestras de cantera rosa (Sóstenes) tratadas con el hidrofugante MeTHEOS-Qui con brocha y por aspersion.

Muestra	Técnica de aplicación	θ (grados)	Comportamiento	Porcentaje de hidrofugación
Sóstenes	Brocha	91.98 ± 7.84	Hidrófobo	50%
Sóstenes	Spray/aerógrafo	94.09 ± 7.71	Hidrófobo	83%

Al revisar los resultados obtenidos con ayuda del Software Image j, se observa que efectivamente la aplicación del hidrofugante por ambos métodos conlleva a un buen grado de hidrorepelencia en las muestras pétreas. Para Sóstenes tratada con brocha se obtiene un valor para el ángulo de contacto, θ , por encima de 90° , al igual que para la probeta tratada con el aerógrafo; por lo tanto, la superficie de ambas muestras se comporta hidrofóbica.

Tomando en cuenta la diferencia de aproximadamente 2° entre la muestra tratada con aerógrafo y la tratada con brocha, y sobre todo el porcentaje de hidrofugación, que son del 83% y 50%, respectivamente, es posible concluir que utilizar el método por aspersion para aplicar la formulación hidrofugante MeTHEOS-Qui sobre piedras de cantera rosa, resulta más efectivo, aunque mediante ambos

métodos se obtienen buenos resultados, por lo tanto el híbrido está resultando igualmente efectivo para este tipo de material pétreo.

En la Figura 82 se muestran fotografías de algunos de los ensayos realizados sobre probetas de Sóstenes tratada por ambos métodos.

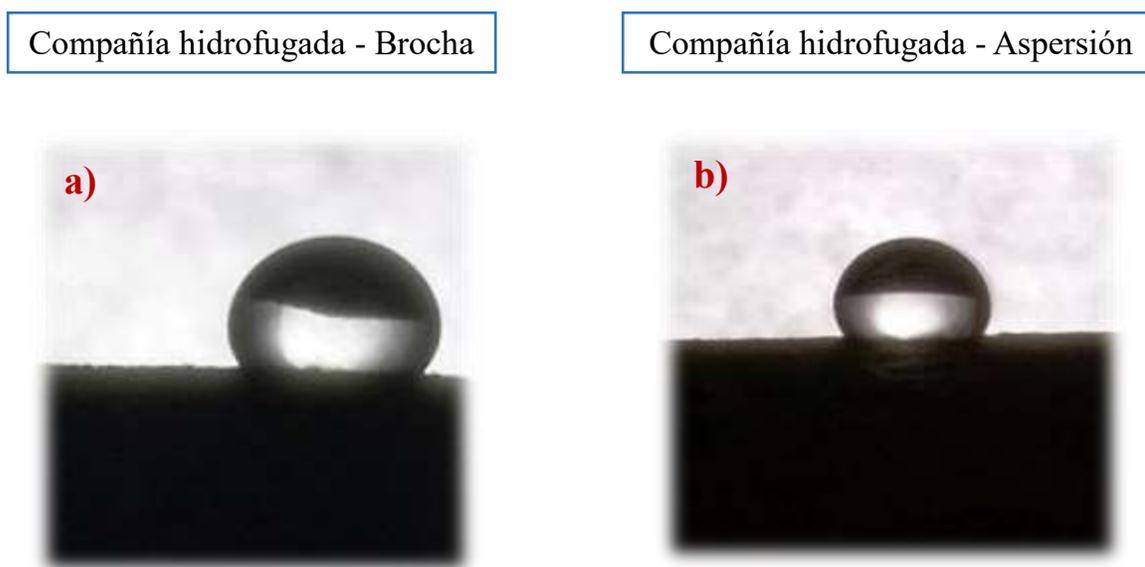


Figura 82. Ensayos para la determinación del ángulo de contacto, θ , entre la gota de agua depositada y la superficie de muestras de cantera gris (Compañía) tratadas con la formulación hidrofugante MeTHEOS-Qui a) con brocha; b) por aspersión.

En las fotografías se observa, que aplicando la formulación hidrofugante mediante cualquiera de los dos métodos, se consigue la formación de una gota muy bien definida y que permanece sobre la superficie de las muestras pétreas.

En la Tabla 22 se muestra el valor para el ángulo de contacto, θ , obtenido para cada muestra de cantera gris tratada con el híbrido MeTHEOS-Qui por uno u otro método de aplicación, así como el comportamiento según el valor de θ , y el porcentaje de hidrofugación correspondiente.

Tabla 22. Valores obtenidos para el ángulo de contacto, θ , en muestras de cantera gris (Compañía) tratadas con el hidrofugante MeTHEOS-Qui con brocha y por aspersión.

Muestra	Técnica de aplicación	θ (grados)	Comportamiento	Porcentaje de hidrofugación
Compañía	Brocha	109.44 \pm 6.64	Hidrófobo	100%
Compañía	Spray/aerógrafo	111.50 \pm 5.92	Hidrófobo	100%

En los resultados se observa que efectivamente la aplicación del hidrofugante por ambos métodos conlleva a un buen muy grado de hidropelencia en las muestras pétreas. Para las dos muestras de Compañía (tratada con brocha o por aspersión) se obtiene un valor de θ por encima de 100°, por lo tanto, la superficie de ambas muestras se comporta hidrofóbica.

Como en este caso se presenta un valor del 100% para la hidrofugación en las dos probetas ensayadas, se tomó en cuenta la diferencia de 2° entre la muestra tratada con aerógrafo y la tratada con brocha, para que fuera posible concluir que utilizar el método por aspersión para aplicar la formulación hidrofugante MeTHEOS-Qui sobre piedras de cantera gris, resulta más efectivo, aunque es evidente que mediante ambos métodos se obtienen muy buenos resultados, por lo tanto el híbrido está resultando efectivo para este tipo de material pétreo, aplicado por cualquiera de los dos métodos elegidos.

4.3.1.4.3. *Conclusión*

Un tratamiento hidrofugante está destinado a prevenir o reducir la penetración del agua en los materiales pétreos y minimizar la tasa de decadencia. Por lo tanto, se busca que los materiales silíceos tratados, adquieran propiedades repelentes al agua en su superficie cuando se les aplique la formulación MeTHEOS-Qui.

Con base en los resultados para las pruebas de absorción con el tubo de Karsten, se determinó que el híbrido MeTHEOS-Qui también es efectivo para dar tratamiento a ambos tipos de cantera, gris y rosa.

También se pudo observar que resulta mejor utilizar el método de aplicación por aspersión, ya que parece reducir de mejor manera la penetración del agua en el material pétreo.

Para los resultados para las pruebas de ángulo de contacto, es posible concluir que utilizar el método por aspersión para aplicar la formulación hidrofugante MeTHEOS-Qui sobre piedras de cantera rosa, resulta más efectivo, aunque con ambos métodos se obtienen buenos resultados, por lo tanto el híbrido es efectivo para este tipo de material pétreo. Mientras que para la cantera gris resultó evidente que mediante ambos métodos se obtienen muy buenos resultados, siendo ligeramente más efectivo utilizar el método de aspersión.

4.3.2. *Materiales calcáreos: caliche*

En esta sección se presentan todos los resultados pertenecientes a las muestras de caliche.

Como ya se mencionó en los resultados para las piedras de cantera, es importante tomar en cuenta la cantidad de formulación empleada para el tratamiento de los materiales pétreos, y su acción consolidante o hidrofugante.

De igual forma, en los resultados anteriores se describió como fueron obtenidas las cantidades de producto consumido y absorbido, así como la importancia de dicha cuantificación, resaltando el hecho de que esta información es estimada y depende de factores como las dimensiones de la superficie a tratar, la porosidad de los materiales pétreos y la capacidad de absorción de los mismos, de manera que algunos productos tienen mayor capacidad de penetrar dentro de ciertos materiales. En este caso, los materiales estudiados son de naturaleza muy distinta a las canteras de la sección anterior, tanto en composición (Caliche se compone principalmente de CaCO_3) como en porosidad, y por lo tanto en capacidad de absorción. Y como se sabe, la cantidad de producto absorbido y consumido dependen de las propiedades físicas y químicas del material pétreo, de su modo de aplicación, y por supuesto de características como su espacio poroso; todo ello es de gran relevancia, ya que la cantidad de formulación absorbida tendrá influencia en la profundidad de penetración en la piedra, y al aumento de la dureza, resistencia y otras propiedades mecánicas.

En la Tabla 23 se muestra la cantidad de formulación consolidante THEOS-Qui utilizada con cada técnica de aplicación para el caso de las muestras calcáreas. Aunque no existe una diferencia considerable,

se puede observar que la cantidad utilizada con la técnica de brocha es 1.15 veces mayor que la empleada por aspersión, por lo tanto, el rendimiento del híbrido THEOS-Qui resulta mejor utilizando el aerógrafo.

Tabla 23. Cantidad de formulación THEOS-Qui utilizada con las técnicas de brocha y aspersión, para el tratamiento consolidante del caliche.

Formulación consolidante	Muestras tratadas	Técnica	Cantidad utilizada (g)
THEOS-QUI 2 THEOS-QUI 4	Caliche	Brocha (B)	5.6946
THEOS-QUI 6 THEOS-QUI 7	Caliche	Aspersión (A)	4.9392

En la Tabla 24 se muestra la cantidad de formulación consolidante absorbida por cada caliche tratado mediante los dos distintos métodos de aplicación. Se muestra la cantidad en gramos, y entre paréntesis la cantidad expresada en % en peso de la muestra pétreo.

Tabla 24. Cantidad de formulación THEOS-Qui absorbida con las técnicas de brocha y aspersión, para el tratamiento consolidante del caliche.

Material pétreo	Técnica de aplicación	Producto absorbido (THEOS-Qui) (g)
Caliche	Brocha	0.2738 (0.13%)
	Aspersión	0.4990 (0.30%)

En la Tabla 25 se muestra la cantidad de formulación hidrofugante utilizada con cada técnica de aplicación para caliche. Se puede observar que ahora la cantidad utilizada con la técnica de aspersión es mayor en 1.04 veces, por lo tanto, el rendimiento del híbrido MeTHEOS-Qui es mejor si se utiliza la brocha

Tabla 25. Cantidad de formulación MeTHEOS-Qui utilizada con las técnicas de brocha y aspersión, para el tratamiento hidrofugante del caliche.

Formulación hidrofugante	Muestras tratadas	Técnica	Cantidad utilizada (g)
MeTHEOS-QUI 1	Caliche	Brocha (B)	4.2502
MeTHEOS-QUI 3	Caliche	Aspersión (A)	4.4382

En la Tabla 26 se muestra la cantidad de formulación hidrofugante absorbida por cada caliche tratado con los dos distintos métodos de aplicación.

Tabla 26. Cantidad de formulación MeTHEOS-Qui absorbida con las técnicas de brocha y aspersión, para el tratamiento consolidante del caliche.

Material pétreo	Técnica de aplicación	Producto absorbido (MeTHEOS-Qui) (g)
Caliche	Brocha	0.2 (0.09%)
	Aspersión	0.0985 (0.12%)

Con base en la cantidad de producto consumido, es posible concluir que el método de aspersión resulta más favorable para aplicar consolidante y la brocha para aplicar hidrofugante. Sin embargo, es importante recordar que esto solo es una pequeña aproximación, ya que factores como la viscosidad de las formulaciones consolidante e hidrofugante, pueden jugar también un papel muy importante en la elección correcta del método de aplicación de los híbridos sobre los materiales calcáreos. Es importante resaltar el hecho de que el caliche absorbe una cantidad moderada de formulación, por lo tanto, es posible llevar a cabo los tratamientos conservantes utilizando cantidades no tan elevadas de formulación.

4.3.2.1. Aspecto

Como se ha venido mencionando, una característica muy importante con la que deben contar las formulaciones consolidantes e hidrofugantes, es que no exista alguna modificación en el aspecto estético de los materiales pétreos tratados al hacer una comparación entre antes y después de haberle sido aplicadas las formulaciones.

A continuación se presenta la evaluación del aspecto de las muestras de caliche para antes y después de haberles aplicado tratamientos consolidante e hidrofugante, y la comparación entre el uso de las técnicas de brocha y aspersión para ambos tipos de tratamiento.

4.3.2.1.1. Fotografías

4.3.2.1.2. Microscopía óptica

En la Figura 83 se muestran la fotografías y las imágenes de microscopía óptica (MO) para muestras de caliche tratadas con brocha y por aspersión, antes y después de aplicado el tratamiento consolidante THEOS-Qui.

En la fotografías de la muestras antes de aplicarles tratamiento (Figura 83a1 y c1) se observa que el material pétreo presenta un color blanco amarillento, con manchas de tonos rosa claro, rojizo, café y gris, debido a partículas de diversas sales presentes en su composición, entre las que predominan cloruros, sulfatos, nitratos de magnesio, potasio y sales de yodo; se aprecia poco porosa y con defectos superficiales en casi todas las caras de las probetas. Mientras que en las imágenes MO (Figura 83a2 y c2), se aprecia un color blancuzco propio de la piedra, entre tonos amarillentos, grises y cafés de los minerales presentes.

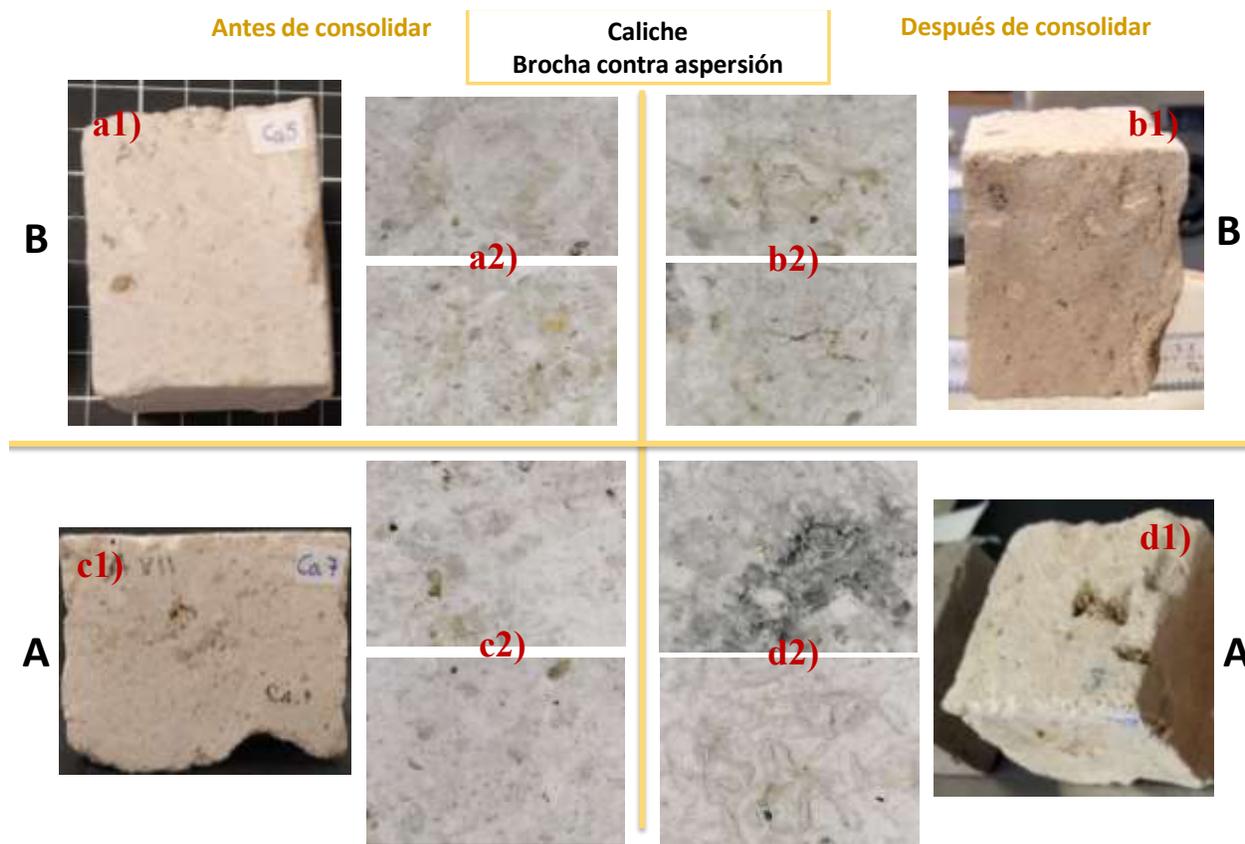


Figura 83. Fotografías e imágenes MO pertenecientes a muestras de caliche tratadas con consolidante THEOS-Qui. a1) Fotografías antes de aplicar tratamiento con brocha; a2) Imágenes MO antes de aplicar tratamiento con brocha; b1) Fotografías después de aplicar tratamiento con brocha; b2) Imágenes MO después de aplicar tratamiento con brocha; c1) Fotografías antes de aplicar tratamiento con aerógrafo; c2) Imágenes MO antes de aplicar tratamiento con aerógrafo; d1) Fotografías después de aplicar tratamiento con aerógrafo; d2) Imágenes MO después de aplicar tratamiento con aerógrafo.

Al cabo de 1 mes de haberles aplicado el tratamiento consolidante con la formulación THEOS- Qui, se puede apreciar algunas leves diferencias en el aspecto de las piedras, sobre todo a nivel MO para el caliche tratado por aspersión. En las fotografías tanto de las muestras a las que se les aplicó tratamiento con brocha como por aspersión (Figura 83b1 y d1), se observa que siguen presentando su color blanco amarillento con las manchas de los diferentes colores debidas a los minerales en la piedra. Mientras que las imágenes MO de las muestras tratadas con brocha (Figura 83b2) se aprecian casi iguales a las de antes del tratamiento, pero en las tratadas por aspersión (Figura 83d2) se aprecian unas escamas blancuzcas, que

pueden deberse a la formulación depositándose sobre el material pétreo, pero aparentemente no muy bien adherida.

En la Figura 84 se muestran las fotografías y las imágenes de microscopía óptica (MO) para las muestras de caliche tratadas con brocha y por aspersión, antes y después de aplicado el tratamiento hidrofugante MeTHEOS-Qui. Ya se ha descrito el aspecto del material pétreo antes del tratamiento (Figuras 84a1 y c1, y 84a1 y c1)



Figura 84. Fotografías e imágenes MO pertenecientes a muestras de caliche tratadas con hidrofugante MeTHEOS-Qui. a1) Fotografías antes de aplicar tratamiento con brocha; a2) Imágenes MO antes de aplicar tratamiento con brocha; b1) Fotografías después de aplicar tratamiento con brocha; b2) Imágenes MO después de aplicar tratamiento con brocha; c1) Fotografías antes de aplicar tratamiento con aerógrafo; c2) Imágenes MO antes de aplicar tratamiento con aerógrafo; d1) Fotografías después de aplicar tratamiento con aerógrafo; d2) Imágenes MO después de aplicar tratamiento con aerógrafo.

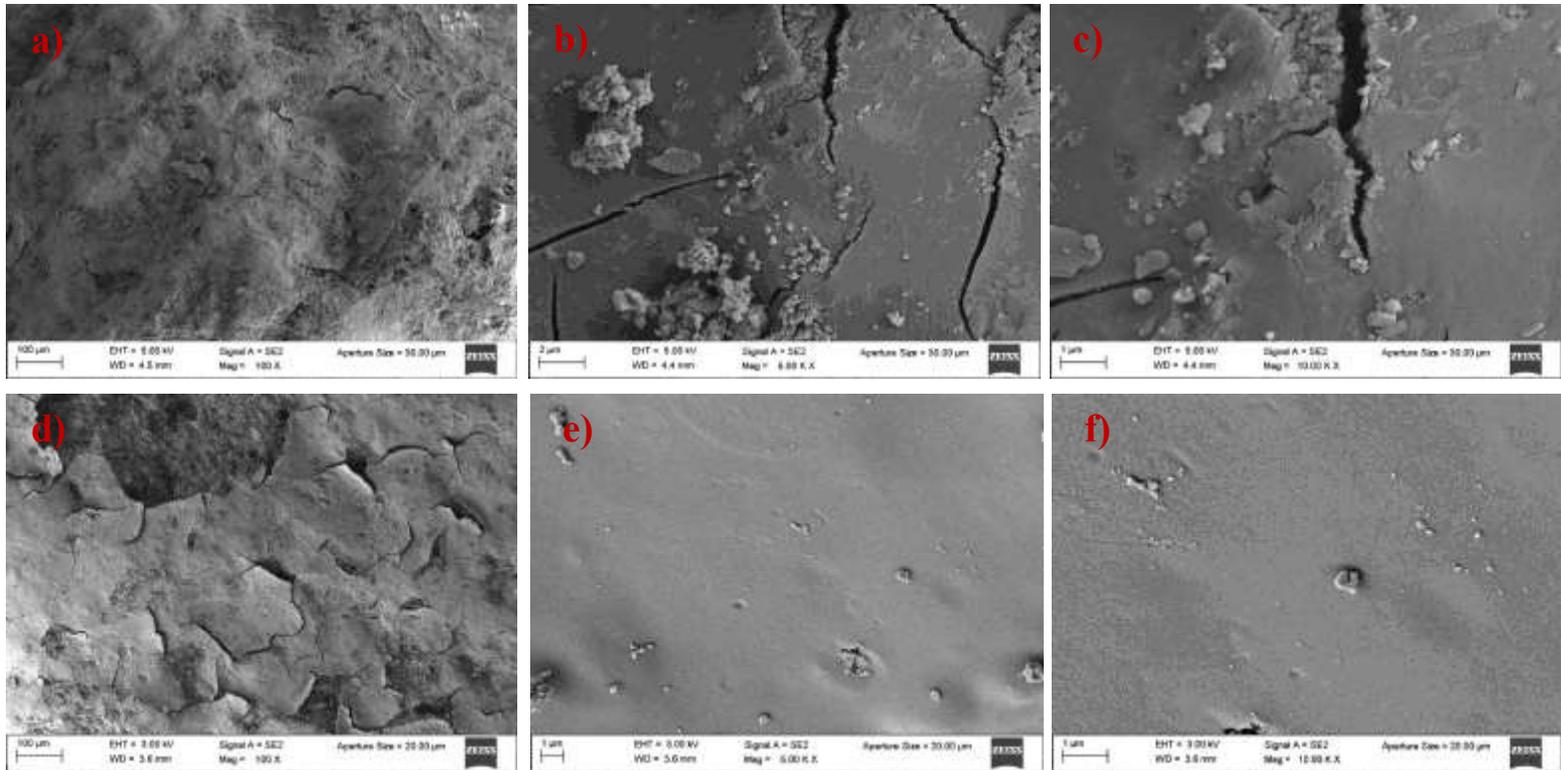
Ocurre una situación similar que con la aplicación del consolidante THEOS-Qui. Pasado 1 mes de haberles aplicado el tratamiento hidrofugante con la formulación MeTHEOS-Qui, se puede apreciar en las fotografías de las muestras a las que se les aplicó tratamiento con brocha (Figura 84b1), que siguen presentando su color blanco amarillento con las manchas de los diferentes colores debidas a los minerales en la piedra; sin embargo, para las muestras tratadas por aspersion (Figura 84d1), se observa que presentan ahora un aspecto polvoso, e incluso se aprecian de un tono más blanco. Para las imágenes MO de las muestras tratadas con brocha y por aspersion (Figura 84b2 y d2), se observan casi iguales a las de antes del tratamiento, pero ahora con un color más blanco, que puede deberse a la formulación depositándose sobre el material pétreo.

Para determinar si existen cambios estéticos o no en las muestras de caliche después de darles tratamiento, y para determinar también que método de aplicación puede estar funcionando mejor, se requiere de un análisis más profundo; para ello se hablará más adelante de imágenes SEM y colorimetría. Pero hasta el momento se podría determinar que las formulaciones al menos parecen estarse depositando sobre la superficie de las muestras calcáreas.

4.3.2.1.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En la Figura 85 se muestran micrografías SEM a 3 diferentes magnificaciones, 100 X, 5000 X y 10000 X, para regiones pertenecientes a muestras de caliche tratadas con brocha (a-c) y por aspersion (d-f), pasado 1 mes de aplicado el tratamiento con la formulación consolidante THEOS-Qui.

Caliche consolidado - Brocha



Caliche hidrofugado - Aspersión

Figura 85. Imágenes SEM para muestras de caliche después (1 mes) de aplicar tratamiento consolidante THEOS-Qui. a) 100 X, tratamiento aplicado con brocha; b) 5000 X, tratamiento aplicado con brocha; c) 10000 X, tratamiento aplicado con brocha; d) 100 X, tratamiento aplicado con aerógrafo; e) 5000 X, tratamiento aplicado con aerógrafo; f) 10000 X, tratamiento aplicado con aerógrafo.

Se pueden observar algunas diferencias en las micrografías entre ambas técnicas empleadas para dar tratamiento.

En la micrografía con el aumento de 100 X de la muestra a la que se le aplicó tratamiento con brocha (Figura 85a), se observan algunas grietas del consolidante en un par de zonas de la región mostrada, que luego con la magnificación a 5000 X (Figura 85b) se aprecian con mayor claridad; en esta micrografía también se observan algunos granos de formulación de diferentes tamaños. En la micrografía a 100 X de Caliche tratada con el aerógrafo (Figura 85d), se observa una mayor cantidad de grietas sobre la superficie,

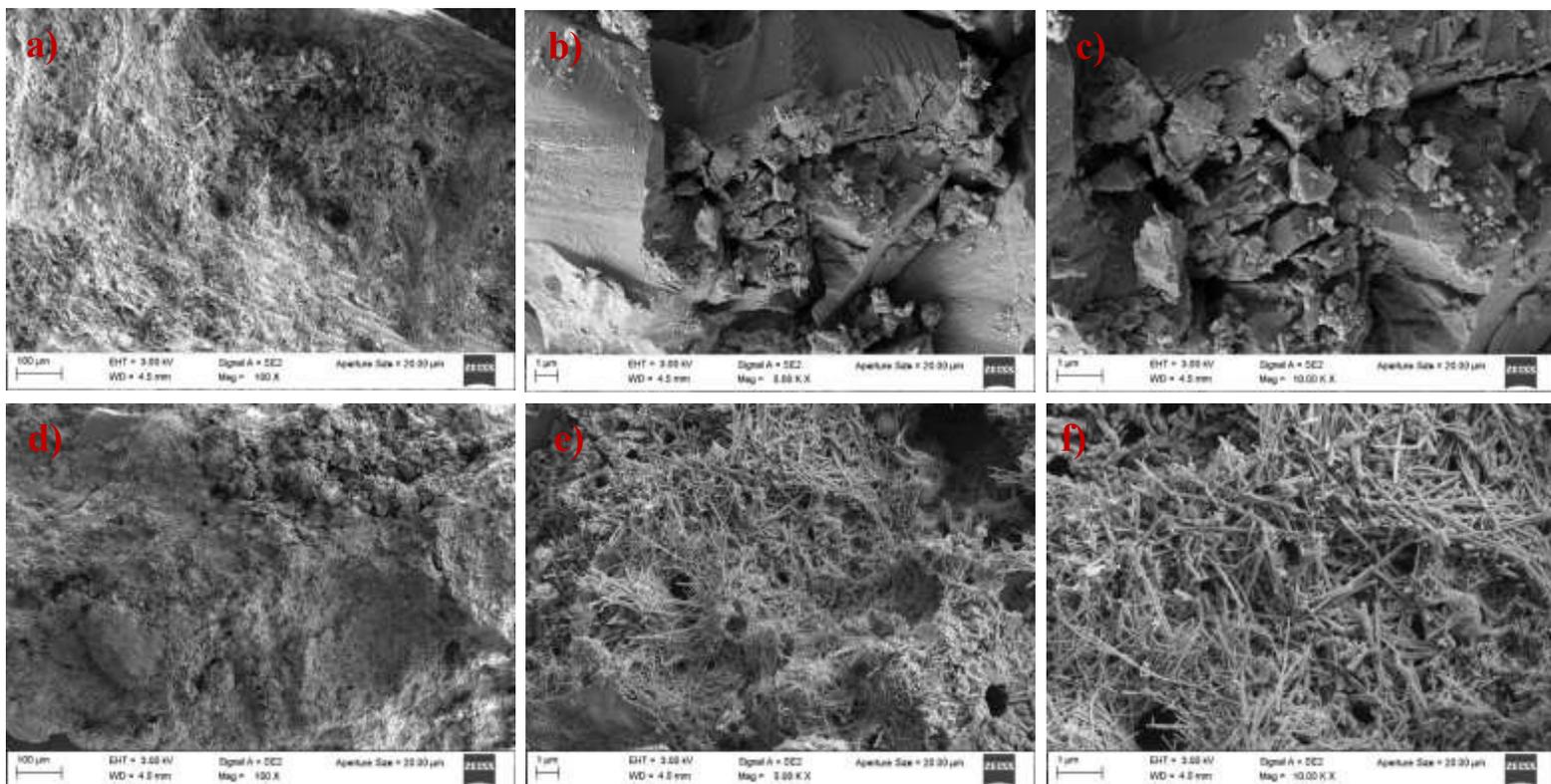
mientras que en la magnificación de 5000 X (Figura 85e), no se aprecian grietas en la región mostrada, únicamente algunos granos o fragmentos muy pequeños del consolidante. Además se distingue que la formulación se está depositando de manera muy uniforme sobre el material pétreo.

Para el aumento de 10 000 X de la piedra consolidada con brocha (Figura 85c) se observa una grieta grande y algunos cristales de formulación. Por otro lado, en la consolidada con aerógrafo (Figura 85f) se observan igualmente algunos fragmentos pequeños del consolidante THEOS-Qui, pero también mayor uniformidad en relación al depósito del material.

Por lo tanto, con base en lo observado en la región mostrada para las micrografías de las piedras tratadas, se podría concluir que la técnica por aspersión para la aplicación del consolidante sobre muestras de caliche resulta mucho mejor que la aplicación con brocha, ya que hasta el momento, aunque ambas parecen mostrar distribución uniforme sobre la superficie de los materiales pétreos, en las imágenes SEM de los que se trataron con el aerógrafo, se observa menor agrietamiento y una mejor distribución o bien, mucho más uniforme, del material THEOS-Qui. En las imágenes MO también se observó de manera muy aproximada y superficial, que al usar aspersión como método de aplicación, aparentemente existe mayor distribución del híbrido sobre el material pétreo.

En la Figura 86 se muestran las micrografías SEM para las muestras de caliche tratadas con brocha (a-c) y por aspersión (d-f), pasado 1 mes de aplicado el tratamiento con la formulación hidrofugante MeTHEOS-Qui.

Caliche hidrofugada - Brocha



Caliche hidrofugada - Aerógrafo

Figura 86. Imágenes SEM para a muestras de caliche después (1 mes) de aplicar tratamiento hidrofugante MeTHEOS-Qui. a) 100 X, tratamiento aplicado con brocha; b) 5000 X, tratamiento aplicado con brocha; c) 10 000 X, tratamiento aplicado con brocha; d) 100 X, tratamiento aplicado con aerógrafo; e) 5000 X, tratamiento aplicado con aerógrafo; f) 10 000 X, tratamiento aplicado con aerógrafo.

Las diferencias entre ambas técnicas empleadas para dar tratamiento, observadas en las micrografías son las siguientes:

En la micrografía con aumento de 100 X de la muestra a la que se le aplicó tratamiento con brocha (Figura 86a) se observa que aparentemente la formulación MeTHEOS-Qui se está distribuyendo en toda la superficie de la región mostrada, pero con zonas donde se está concentrando mayor cantidad de formulación. Con la magnificación a 5000 X (Figura 86b) se observa que el hidrofugante se deposita como

cristales de diferentes formas y tamaños, situación que con la magnificación de 10000 X se puede apreciar como mejor detalle.

En la micrografías a 100 X de Caliche tratado con el aerógrafo (Figura 86d), similar a lo observado en la piedra tratada con brocha, es posible apreciar una buena distribución del híbrido sobre el material pétreo. En la magnificación a 5000 X (Figura 55e), se observa un crecimiento cristalino de la formulación sobre el Caliche con hábitos de forma aciculares y fibrosos principalmente [84]; luego en 10000 X (Figura 86f) se pueden apreciar estos hábitos cristalinos de la formulación MeTHEOS-Qui con mejor detalle.

Con base en las micrografías SEM en los aumentos de 5000 y 10000 X, pareciera que ambas técnicas de aplicación para el hidrofugante sobre muestras de caliche, arrojan resultados similares en cuanto a la distribución de la formulación sobre la piedra, ya que en ambos casos se dan crecimientos cristalinos variados y una distribución no muy uniforme sobre la superficie de los materiales pétreos. Si nos basamos en la micrografía a 100 X resulta mejor la aplicación por aspersión, donde se puede apreciar una distribución un poco más homogénea sobre la superficie de la región mostrada para el caliche. En las imágenes MO también se observó de manera muy aproximada, que aparentemente existe mayor depósito del híbrido sobre el material, al usar aspersión como método de aplicación

Si se establece una comparación entre los métodos de aplicación y se trata de determinar que técnica es mejor para la aplicación de una u otra formulación para este material pétreo, con base en los resultados observados en las micrografías SEM, las imágenes MO, y tomando en cuenta que solo se estudiaron algunas regiones de los caliches tratados, se podría concluir que el desempeño del método por aspersión es un poco mejor para ambos casos, es decir, para la aplicación de formulación consolidante THEOS-Qui e hidrofugante MeTHEOS-Qui sobre los materiales calcáreos. Por lo tanto, si se toma base únicamente en estos análisis, se concluye que el uso del método por aspersión (aerógrafo) resulta más apropiado para consolidar y dar tratamiento hidrofugante a caliche.

A su vez, con lo observado y descrito anteriormente, podría concluirse que el consolidante se deposita de una forma más uniforme sobre el caliche, que el hidrofugante.

4.3.2.1.4. Colorimetría

Ya se ha mencionado la importancia de que no existan cambios perceptibles en el color de los materiales pétreos tratados cuando se comparan antes y después de aplicarles los consolidantes o hidrofugantes, en este caso los híbridos THEOS-Qui y MeTHEOS-Qui.

También se comentó que es apropiado y aceptable que el valor del cambio de color (ΔE) se mantenga por debajo de 5, para que los cambios no sean percibidos por el ojo de expertos áreas de restauración y conservación [65, 62].

Recordemos la ecuación que se utiliza para expresar los cambios de color ΔE [62, 64]

$$\Delta E_{L^*a^*b^*} = \sqrt{(L_f - L_i)^2 + (a_f - a_i)^2 + (b_f - b_i)^2}$$

Donde:

ΔE = cambio de color

L_i y L_f = luminosidad inicial y final, respectivamente

a_i y a_f = enrojecimiento inicial y final, respectivamente

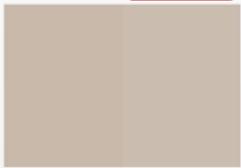
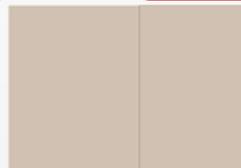
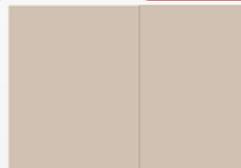
b_i y b_f = amarillez inicial y final, respectivamente

A continuación se muestran los resultados referentes a los cambios de color para las muestras de caliche (Tablas 27 y 28; Figuras 87 y 88), habiendo hecho la evaluación antes y después (24 h y 1 mes) de aplicarles tratamientos consolidante THEOS-Qui e hidrofugante MeTHEOS-Qui, mediante los dos métodos de aplicación, con brocha y por aspersión (aerógrafo). La finalidad de hacer mediciones 24 h y 1 mes después, es hacer la comparación entre los cambios que pudieran estar existiendo de forma casi inmediata de aplicar los tratamientos, y cómo dichos cambios pueden retroceder con el paso de las semanas, ya que las modificaciones en el color se pueden eliminar con el tiempo, o disminuir su impacto negativo [59].

Al igual que en los materiales silíceos, para visualizar de mejor forma los cambios de color en las muestras pétreas, se utilizó una rueda cromática con el espacio de color LAB [85]. Tanto en las Tablas como en los gráficos se muestran unos rectángulos que indican el color exacto para cada valor de ΔE (obtenido con la rueda cromática), calculado en cada una de las mediciones para los materiales calcáreos (antes, 24 h después y 1 mes después).

Tabla 27. Cambios de color ΔE para las muestras de Caliche, 24 h después y 1 mes después de aplicada la formulación consolidante THEOS-Qui por los métodos de brocha y aspersión.

Caliche consolidado

Muestras tratadas	Cambio de color ($\Delta E_{L^*a^*b^*}$)							
	Brocha				Aspersión			
	Antes	24 h después	Antes	1 mes después	Antes	24 h después	Antes	1 mes después
Caliche								
	1.90 ± 3.56		1.82 ± 2.03		1.02 ± 0.67		1.19 ± 0.82	

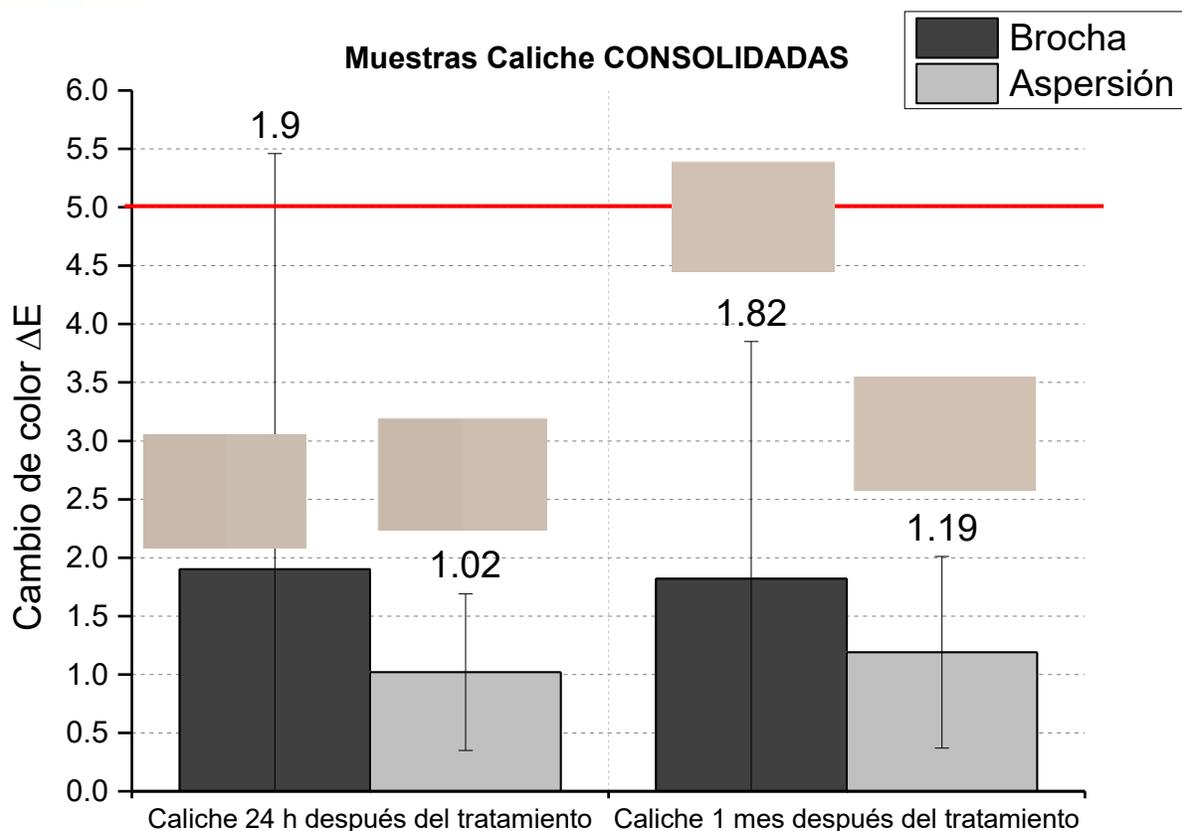


Figura 87. Gráficos del cambio de color ΔE y su incertidumbre para las muestras de Caliche. A la izquierda, 24 h después del tratamiento consolidante THEOS-Qui por ambos métodos: brocha y aspersión; a la derecha, 1 mes después del tratamiento consolidante THEOS-Qui por ambos métodos: brocha y aspersión. La línea roja indica el límite aceptable de 5 unidades para ΔE .

Para las muestras de caliche a las que se les aplicó el consolidante THEOS-Qui con aerógrafo, se obtuvieron valores más bajos de ΔE (menores a 2) que los calculados para las muestras tratadas con el método de brocha, tanto para el análisis 24 h después de aplicar el consolidante (1.01), como para 1 mes después (1.19). Por lo tanto, el uso del método por aspersión para aplicar la formulación consolidante a materiales calcáreos, resulta más apropiado.

Es importante mencionar que aunque los valores son menores para la evaluación del método por aspersión, también los obtenidos de la aplicación con brocha se encuentran bastante por debajo de 5, en el intervalo aceptable.

Tabla 28. Cambios de color ΔE para las muestras de Caliche, 24 h después y 1 mes después de aplicada la formulación hidrofugante MeTHEOS-Qui por los métodos de brocha y aspersion.

Caliche hidrofugado

Muestras tratadas	Cambio de color ($\Delta E_{L^*a^*b^*}$)							
	Brocha				Aspersion			
	Antes	24 h después	Antes	1 mes después	Antes	24 h después	Antes	1 mes después
Caliche								
	2.10 ± 1.05		2.08 ± 0.94		1.58 ± 1.85		1.52 ± 0.79	

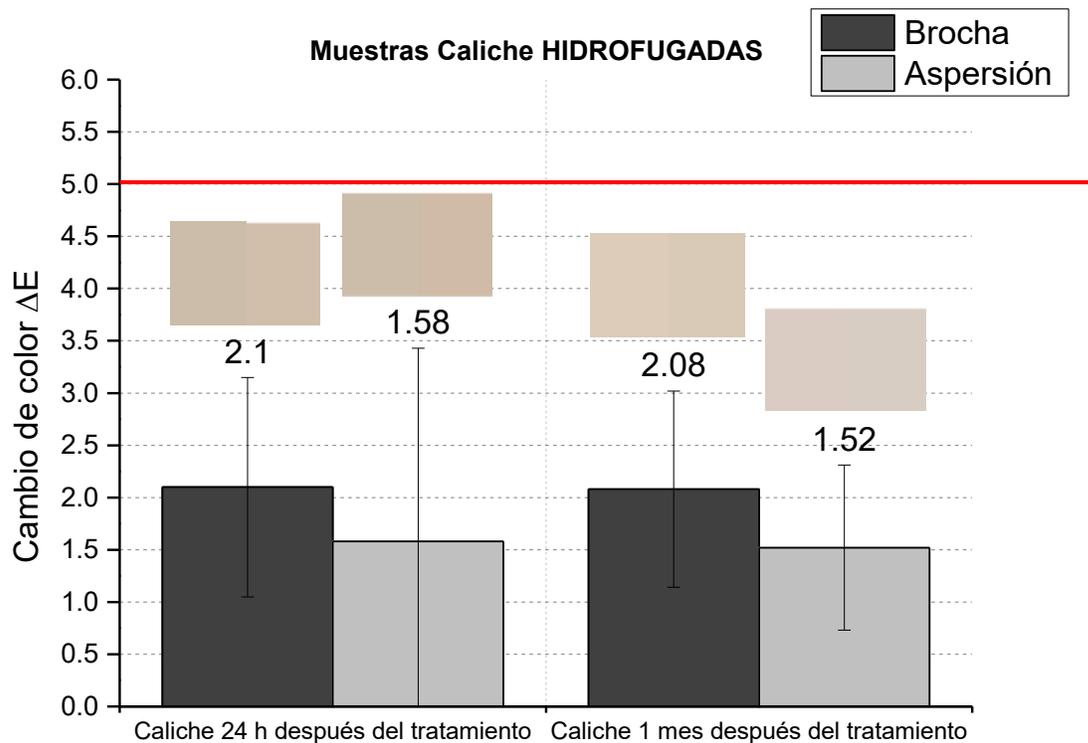


Figura 88. Gráficos del cambio de color ΔE y su incertidumbre, para las muestras de Caliche. A la izquierda, 24 h después del tratamiento hidrofugante MeTHEOS-Qui por ambos métodos: brocha y aspersion; a la derecha, 1 mes después del tratamiento hidrofugante MeTHEOS-Qui por ambos métodos: brocha y aspersion. La línea roja indica el límite aceptable de 5 unidades para ΔE .

Para las muestras de caliche a las que se les aplicó el hidrofugante MeTHEOS-Qui por aspersión, los valores de ΔE son más bajos que los obtenidos para las muestras tratadas con el método de brocha, tanto para el análisis 24 h después de aplicar el hidrofugante (1.58), como para 1 mes después (1.52). Por lo tanto, el uso del método por aspersión para aplicar la formulación hidrofugante a materiales calcáreos, resulta más apropiado.

Los valores calculados para el método con brocha también se encuentran por debajo del límite de 5 unidades.

Con base en los resultados anteriores, es posible determinar que el método de aspersión es mejor para aplicar tanto la formulación consolidante THEOS-Qui como hidrofugante MeTHEOS-Qui a las piedras de caliche. Pero en este caso, dados los valores obtenidos para el cambio de color ΔE en todos los casos (debajo de 5 unidades), ambas técnicas resultan efectivas para aplicar las formulaciones híbridas consolidante e hidrofugante a los materiales calcáreos, ya que el principal objetivo de no observar cambios de color en las muestras pétreas tratadas, se cumple de excelente forma.

4.3.2.1.5. Conclusión

Para determinar si existieron cambios estéticos en las muestras de caliche después de darles tratamiento, y para determinar que método de aplicación podría estar funcionando mejor para piedras de esta naturaleza, se utilizaron colorimetría, micrografías SEM, imágenes MO y fotografías.

Con base en los resultados observados y tomando en cuenta que solo se estudiaron algunas regiones de los caliches tratados, se podría concluir que el desempeño del método por aspersión es un poco mejor para ambos casos, es decir, para la aplicación de formulación consolidante THEOS-Qui e hidrofugante MeTHEOS-Qui sobre los materiales calcáreos. Por lo tanto, el uso del método por aspersión (aerógrafo) resulta más apropiado para consolidar y dar tratamiento hidrofugante a caliche. También se pudo determinar que las formulaciones parecen estarse depositando sobre la superficie de todas las muestras calcáreas, pero el consolidante se deposita de una forma más uniforme sobre el caliche, que el hidrofugante.

Con ayuda de la técnica de colorimetría, es posible soportar la conclusión de que el método por aspersión es más efectivo para aplicar tanto la formulación consolidante THEOS-Qui como hidrofugante MeTHEOS-Qui a las piedras de caliche. Pero dado que el principal objetivo al aplicar tratamientos conservantes sobre materiales pétreos, es el de no observar cambios de color en las muestras pétreas tratadas, es importante mencionar que todos los valores obtenidos para el cambio de color ΔE están por debajo de 5 unidades (tanto para consolidante THEOS-Qui como para hidrofugante MeTHEOS-Qui con ambos métodos de aplicación), es decir, no hay cambio de color perceptible.

4.3.2.2. *Distribución y adherencia*

Otra de las características importantes en un consolidante y en un hidrofugante, es presentar una distribución uniforme sobre el material a tratar, así como buena adherencia sobre dichos materiales.

El análisis para evaluar la distribución de la formulación consolidante THEOS-Qui aplicada sobre las muestras de caliche mediante los dos métodos de aplicación (brocha y aspersión), para antes y después (1 mes) de haberla aplicado, se realizó con la toma de fotografías de las muestras, al irradiar luz UV sobre ellas.

Mientras que para medir la adherencia de los tratamientos consolidante THEOS-Qui e hidrofugante MeTHEOS-Qui, 1 mes después de aplicarlos con ambos métodos sobre las muestras calcáreas, se utilizó la prueba de la Cinta Scotch, ensayo de descamación o prueba de adherencia 3M.

4.3.2.2.1. *Radiación Ultravioleta*

A continuación se presentan las fotografías de las muestras de caliche tomadas al irradiarles luz UV, antes y 1 mes después de aplicado el tratamiento consolidante por ambos métodos.

En la Figura 89 se pueden ver las muestras bajo luz UV, correspondientes a caliche sin tratamiento y con tratamiento consolidante aplicado con brocha y con aerógrafo.

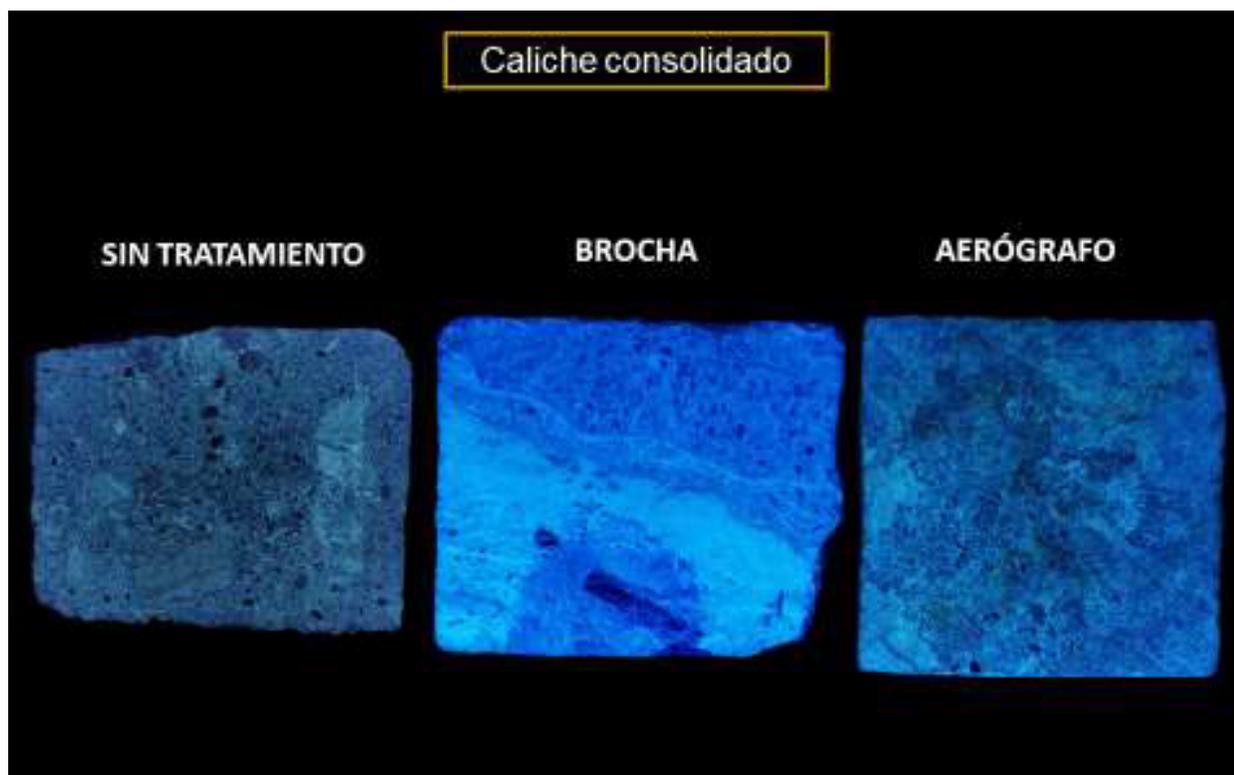


Figura 89. Muestras de Caliche bajo luz UV. a) Sin tratamiento; b) 1 mes después de aplicado el tratamiento consolidante THEOS-Qui con brocha; c) 1 mes después de aplicado el tratamiento consolidante THEOS-Qui por aspersion.

Es muy clara la diferencia entre la muestra que no tiene formulación consolidante, y las muestras a las que se les aplicó, debido a la presencia del quitosano en el híbrido THEOS-Qui, volviendo al material pétreo capaz de emitir fluorescencia. El quitosano emite color azul cuando las muestras se irradian con la luz UV, permitiendo identificar las zonas donde se encuentra presente el consolidante.

A su vez, se observa que existen diferencias entre la aplicación de la formulación por aspersion y con la brocha. Esto puede deberse a que la distribución del híbrido se da con distinto grado de uniformidad para los diferentes métodos. Por lo tanto, la cara tratada queda mejor cubierta tanto en la región central como en los bordes, cuando se usa el método por aspersion; mientras que para la muestra tratada con brocha, se observa una distribución menos uniforme, y diferentes tonalidades azules en toda la cara con formulación.

Con base en la emisión de fluorescencia, se podría concluir que es más efectiva la aplicación de la formulación consolidante THEOS-Qui mediante el método por aspersion, ya que muestra una distribución más uniforme sobre los materiales calcáreos.

4.3.2.2.2. Prueba de la cinta

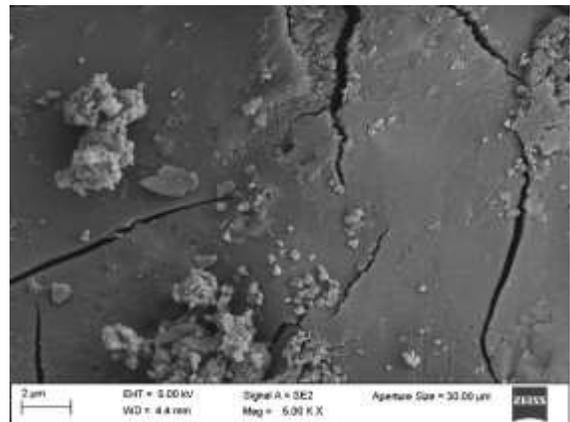
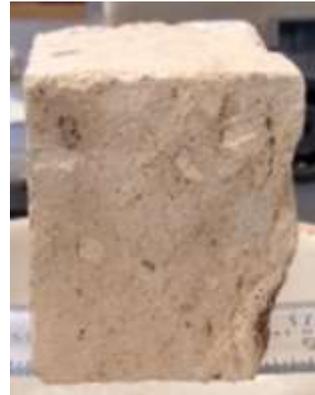
Como se describió en la sección de metodologías, se llevaron a cabo de 3 a 6 ensayos para cada probeta mediante la prueba de adherencia 3M o prueba de la Cinta Scotch, de manera que se pudiera obtener un número representativo de datos, y a su vez determinar un promedio ISO en cada muestra.

Se procedió a evaluar las cintas desprendidas después del rayado sobre los materiales a los que se les aplicó formulación consolidante THEOS-Qui e hidrofugante MeTHEOS-Qui, con brocha y por aspersion (1 mes después), con el fin de evaluar la adherencia de los híbridos a los materiales calcáreos. En las siguientes Figuras y Tablas se muestran los resultados para dichos materiales. Se presentan fotografías de las cintas con material adherido en forma de polvo y granos pequeños, fotografías de las probetas correspondientes, así como una micrografía SEM a 5000 X de cada muestra, para tener presente el aspecto de la formulación depositada sobre el material al cabo de 1 mes. En las Tablas se presenta el promedio ISO para cada material (ver metodologías).

Primero se muestran los resultados para muestras de caliche en las que se aplicó consolidante por ambos métodos (Figura 90, Tabla 29).



Caliche consolidada - Brocha



Caliche consolidada - Aspersión

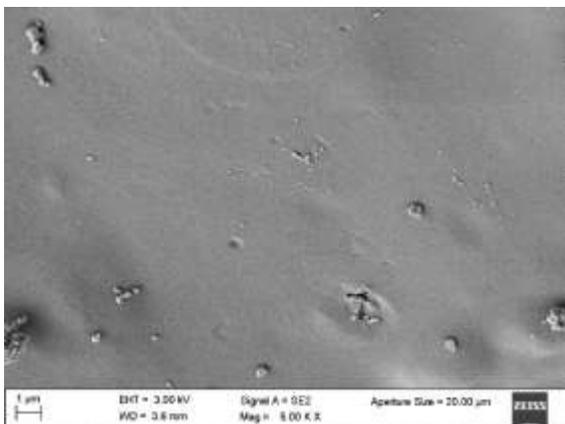
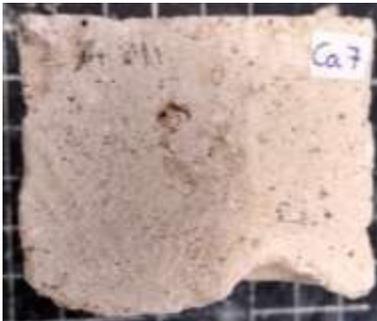


Figura 90. Cintas desprendidas de los ensayos de adherencia con granos y polvo de muestras de Caliche consolidadas con brocha (arriba) y por aspersión (abajo).

En las cintas se puede observar que existe mayor cantidad de material desprendido para la muestra a la que se le aplicó el consolidante con brocha, y sobre todo es apreciable que el tamaño de los granos es mayor. En las micrografías igualmente resulta evidente que la formulación está mejor adherida y de forma más homogénea en la muestra tratada con el aerógrafo.

Tabla 29. Clasificación basada en el estándar ISO 2409 para prueba de adherencia.

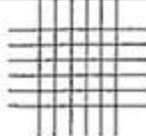
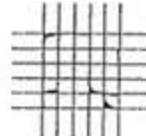
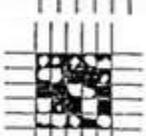
CLASIFICACIÓN	DESCRIPCIÓN	APARIENCIA
0	Los bordes de los cortes están completamente lisos; ninguno de los cuadros de la cuadrícula está desprendido.	
1	Desprendimiento de hojuelas pequeñas del recubrimiento en las intersecciones de los cortes. El área afectada del corte transversal no es mayor al 5 %.	
2	El recubrimiento se ha desprendido a lo largo de los bordes y/o en las intersecciones de los cortes. El área afectada del corte transversal es mayor a 5 %, pero menor a 15 %.	
3	El recubrimiento se ha desprendido parcialmente a lo largo de los bordes de los cortes o totalmente en tiras grandes, y/o éstas han desprendido parcial o completamente diversas partes de los cuadrados. El área afectada del corte transversal es mayor a 15 %, pero menor a 35 %.	
4	El recubrimiento se ha desprendido a lo largo de los bordes de los cortes en tiras grandes y/o algunos cuadrados se han desprendido parcial o completamente. El área afectada del corte transversal es mayor a 35 %, pero menor a 65 %.	
5	Cualquier grado de desprendimiento que no pueda ser calificado como 4. El área afectada del corte transversal es mayor a 65 %.	

Tabla 30. Promedio ISO para cada muestra de caliche. Sin tratamiento, y con tratamiento consolidante aplicados con brocha y por aspersión.

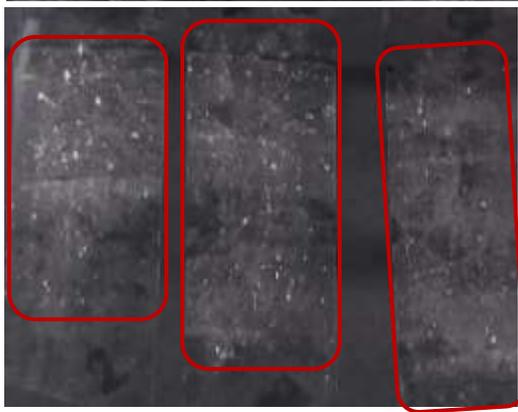
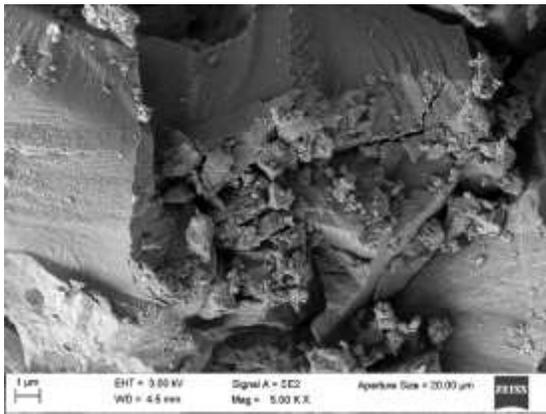
Muestra	Técnica de consolidación	Número de pruebas	ISO 2409 promedio	Desviación estándar	Δ con material sin tratar
Caliche	Sin tratar	3	0	0	---
Caliche	Brocha	6	2.5	0.5	2.5
Caliche	Aspersión	6	1.5	0.5	1.5

Con base en los promedios calculados conforme al estándar ISO 2409, es posible determinar que con el método de aplicación por aspersión se tiene un mejor grado de adherencia de la formulación consolidante sobre el material pétreo, ya que se obtuvo un valor de 1.5 ISO promedio, es decir, no se desprende mucho material de la muestra pétreo, por lo tanto, se adhiere de forma efectiva. Por otro lado, para el caliche tratado con brocha se obtuvo 2.5 ISO promedio, que no es un valor muy elevado, pero se encuentra a la mitad de la escala de la clasificación, esto significa que se desprende una mayor cantidad de consolidante de la piedra.

Los resultados a continuación, corresponden a las muestras de cantera rosa en las que se aplicó hidrofugante por ambos métodos (Figura 91, Tabla 31).



Caliche hidrofugada - Brocha



Caliche hidrofugada - Aspersión

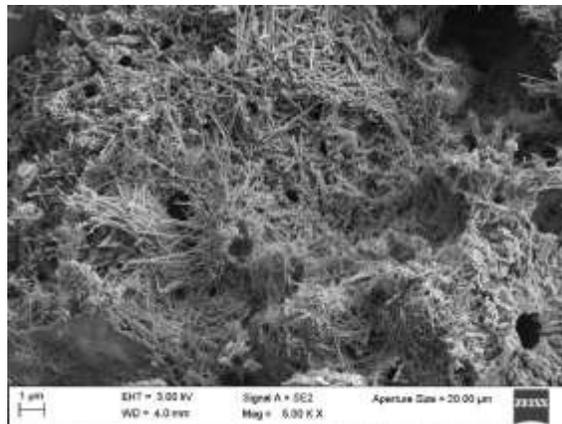
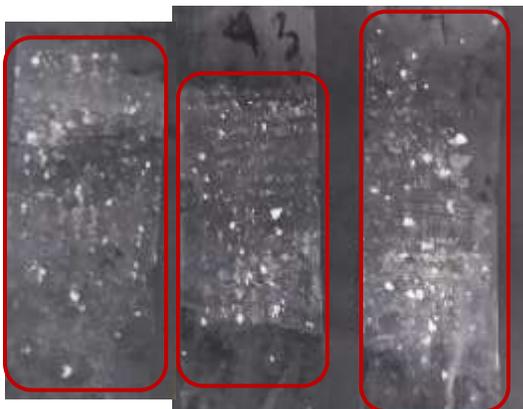


Figura 91. Cintas desprendidas de los ensayos de adherencia con granos y polvo de muestras de Caliche hidrofugadas con brocha (arriba) y por aspersión (abajo).

Es posible observar que existe mucha mayor cantidad de material desprendido para la muestra a la que se le aplicó el consolidante con aerógrafo, tanto en cantidad de polvos como en cantidad y tamaño de granos. En las micrografías pareciera que la formulación se deposita en ambas muestras, pero la forma en que se crecen los cristales dificulta estimar en cuál de las dos está distribuido de forma más uniforme u homogénea.

Tabla 31. Promedio ISO para cada muestra de cantera rosa (Sóstenes). Sin tratamiento, y con tratamiento hidrofugante aplicados con brocha y por aspersión.

Muestra	Técnica de hidrofugación	Número de pruebas	ISO 2409 promedio	Desviación estándar	Δ con material sin tratar
Caliche	Sin tratar	3	0	0	---
Caliche	Brocha	6	1.5	0.5	2.5
Caliche	Aspersión	5	3	0.4	1.5

Con base en los promedios ISO 2409, es posible determinar que con el método de aplicación con brocha se tiene un mejor grado de adherencia de la formulación hidrofugante sobre el material pétreo, ya que se obtuvo un valor de 1.5 ISO promedio, es decir, no se desprende mucho material de la muestra pétreo, por lo tanto, se adhiere de forma efectiva. Por otro lado, para el caliche tratado por aspersión se obtuvo 3 ISO promedio, valor que ya se encuentra por encima de la mitad en la escala de la clasificación, esto significa que se desprende una cantidad considerable de hidrofugante de la piedra, por lo tanto, no está existiendo muy buena adherencia de la formulación al material pétreo.

Con los resultados anteriores se puede determinar de manera parcial que ambos métodos son efectivos, pero para para aplicar diferente formulación sobre los materiales calcáreos; el método por aspersión resulta efectivo para la aplicación del híbrido consolidante THEOS-Qui, mientras que la brocha para aplicar el hidrofugante MeTHEOS-Qui, esto con base el valor obtenido ISO promedio, que para ambos casos expuestos es de 1.5. Sin embargo, de manera inversa no funcionarían las formulaciones sobre el caliche, ya que el aerógrafo aplicando hidrofugante conduce a un ISO promedio de 2.5, y aplicar el consolidante con la brocha, a un valor de 3; por lo tanto no resulta una buena adherencia utilizando los métodos de esta forma.

4.3.2.2.1. Conclusión

Con base en las fotografías irradiadas con luz UV, se observó que existen diferencias entre la aplicación de la formulación consolidante THEOS-Qui por aspersión y con la brocha para los materiales calcáreos; aparentemente la distribución del híbrido se da con diferente grado de uniformidad para los dos métodos. Las caras tratadas quedan mejor cubiertas tanto en la región central como en los bordes cuando se usa el método por aspersión; mientras que para el uso de la brocha, se observa una distribución menos uniforme y diferentes tonalidades azules en toda la cara con formulación. Con base en ello, se pudo concluir que es más efectiva la aplicación de la formulación consolidante THEOS-Qui mediante el método por aspersión, debido a su distribución más uniforme sobre los materiales de naturaleza calcárea.

Y con base en los resultados para las pruebas de adherencia se pudo determinar de manera parcial que ambos métodos son efectivos, pero para para aplicar diferente formulación sobre los materiales calcáreos; el método por aspersión resultó más efectivo para la aplicación del híbrido consolidante THEOS-Qui, mientras que la brocha para aplicar el hidrofugante MeTHEOS-Qui, esto por el valor obtenido ISO promedio, que para ambos casos expuestos es de 1.5. También fue posible observar que de manera inversa no funcionarían las formulaciones sobre el caliche, ya que el aerógrafo aplicando hidrofugante conduce a un ISO promedio de 2.5, y aplicar el consolidante con la brocha, a un valor de 3; por lo tanto no resulta en una buena adherencia utilizando los métodos de esta forma.

Es importante mencionar que esta evaluación es sólo aproximada, pero sirve para una primera estimación de la condición superficial de la piedra, que más adelante se analizará con mayor detalle mediante técnicas de dureza y ensayos mecánicos de compresión.

4.3.2.3. Cohesión

Recordemos que en la medida de lo posible, un consolidante debe mejorar la cohesión, la dureza, la resistencia a la tracción, entre otras propiedades mecánicas de los materiales pétreos a los que se les aplica; mientras que con un hidrofugante no necesariamente deben mejorar dichas propiedades, pero al menos no disminuir.

Para evaluar estas propiedades en los materiales calcáreos a los que se aplicaron tratamientos consolidante THEOS-Qui o hidrofugante MeTHEOS-Qui con los métodos de brocha y aspersión, se emplearon las técnicas de dureza tipo Shore y ensayos mecánicos de compresión.

4.3.2.3.1. Dureza superficial (dureza tipo Shore)

Las pruebas de dureza superficial se realizaron en todas las probetas de Caliche, antes de aplicarles los tratamientos y después de 1 mes de aplicadas las formulaciones híbridas THEOS-Qui y MeTHEOS-Qui con ambos métodos de aplicación. En las Figuras se muestran gráficos correspondientes a los valores de dureza para cada muestra, antes y 1 mes después del tratamiento consolidante o hidrofugante con brocha y por aspersión.

Los resultados mostrados a continuación corresponden a las muestras de Caliche con tratamiento consolidante aplicado por ambos métodos (Figura 92).

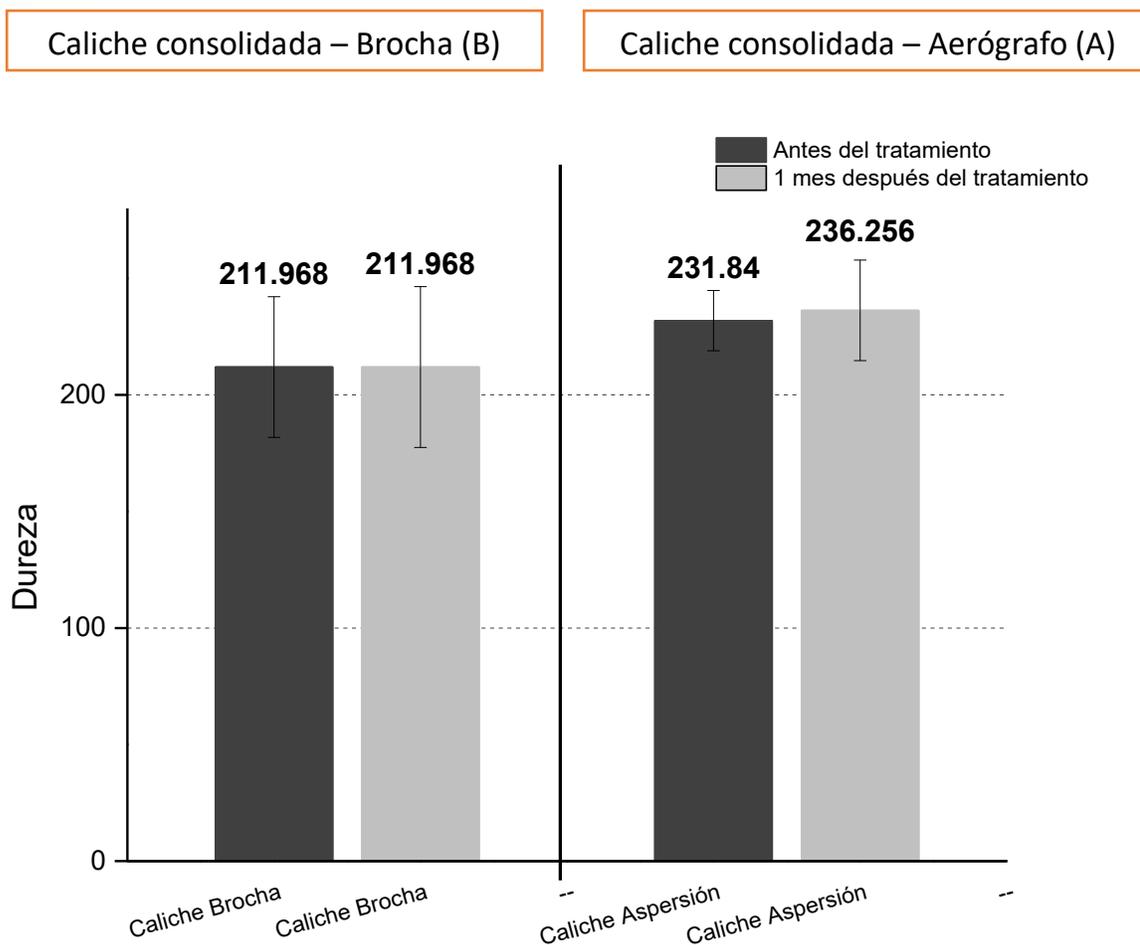


Figura 92. Valores de dureza superficial para las muestras de Caliche antes y 1 mes después del tratamiento consolidante con brocha (derecha) y por aspersión (izquierda).

Para el caso de las muestras de caliche tratadas con consolidante THEOS-Qui, se puede ver que usando el método de aplicación por aspersión se logra un incremento en la dureza superficial de 4.42 unidades en la muestra después del tratamiento, mientras que para el método con brocha no se consigue incremento (el valor permanece igual antes y después del tratamiento). Por lo tanto, resulta más efectivo aplicar la formulación consolidante sobre el caliche por el método de aspersión.

Los resultados a continuación corresponden a las muestras de caliche con tratamiento hidrofugante aplicado por ambos métodos (Figuras 93).

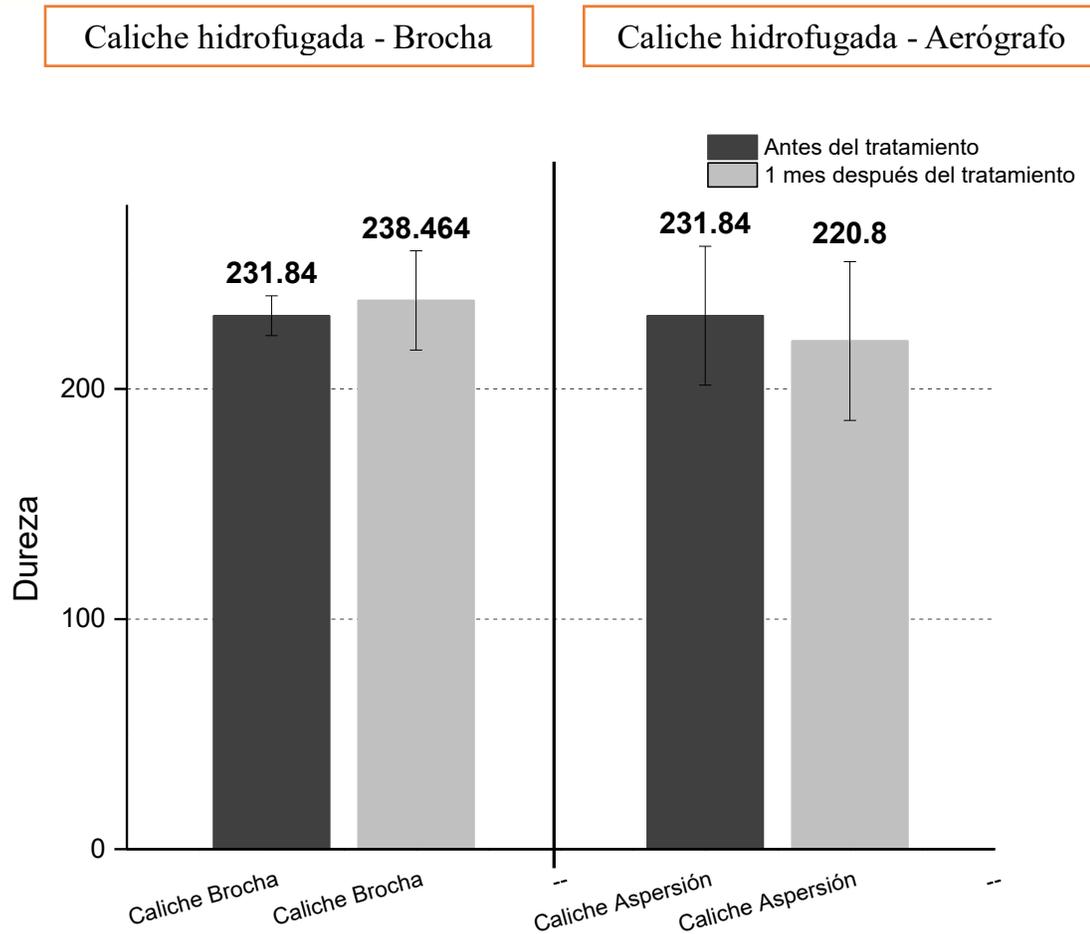


Figura 93. Valores de dureza superficial para las muestras de Cantera antes y 1 mes después del tratamiento hidrofugante con brocha (derecha) y por aspersión (izquierda).

Para el caso de las muestras de caliche tratadas con hidrofugante MeTHEOS-Qui se presentaron dos situaciones muy diferentes. Aplicando la formulación por el método con brocha, se logra un incremento de 6.62 unidades en la dureza superficial; por el contrario, usando el método de aplicación por aspersión se presenta un decremento de 11.04 unidades en la dureza superficial, de manera que con este último caso, resulta evidente que la formulación híbrida MeTHEOS-Qui no es efectiva para dar tratamiento hidrofugante a piedras de naturaleza calcárea. Por lo tanto, utilizar el método con brocha para aplicar tratamiento hidrofugante sobre piedras de caliche es una opción recomendable, pero aplicarlo por aspersión no resulta efectivo.

Como ya se sabe, la determinación de la dureza superficial permite generar una idea inicial y aproximada del efecto de la consolidación sobre un material pétreo, y de sus métodos de aplicación, incluso con un pequeño aumento en la dureza de las muestras [75].

Con base en los resultados mostrados es posible concluir que para fines de consolidación con la formulación THEOS-Qui para muestras de naturaleza calcárea como lo son los caliches, es mucho mejor utilizar el método por aspersión; mientras que para la aplicación de tratamiento hidrofugante MeTHEOS-Qui, es mejor utilizar la aplicación con brocha, ya que respectivamente aportan mejores resultados en el incremento de los valores de dureza superficial. Se mostró que la aplicación con brocha para el consolidante mantiene la dureza con el mismo valor; mientras que usar el método por aspersión para el hidrofugante genera un decremento, contrario a lo que se busca en los tratamientos conservantes.

4.3.2.3.2. *Ensayo mecánico de compresión*

Se ha venido mencionando que las propiedades mecánicas reflejan el efecto de los tratamientos consolidante o hidrofugante sobre la cohesión interna de la matriz de la piedra y la adhesión entre sus constituyentes [78], y que los resultados obtenidos se grafican en una de curva esfuerzo-deformación [61].

Para las muestras a las que se les aplicó la formulación consolidante THEOS-Qui, se busca un incremento o mejora en las propiedades mecánicas como resistencia a la tracción y a la carga máxima; mientras que para los materiales tratados con la formulación hidrofugante MeTHEOS-Qui, se busca que por lo menos no exista un decremento en dichas propiedades.

Los gráficos que se muestran a continuación corresponden a las curvas de esfuerzo-deformación y a los valores de carga máxima obtenidos para muestras de Caliche, antes y 1 mes después de haber sido tratadas con los híbridos THEOS-Qui y MeTHEOS-Qui por los métodos de brocha y aspersión.

Los resultados a continuación corresponden a las muestras de Caliche sin tratamiento y tratadas con el consolidante THEOS-Qui por los métodos de brocha y aspersión (Figuras 94 y 95).

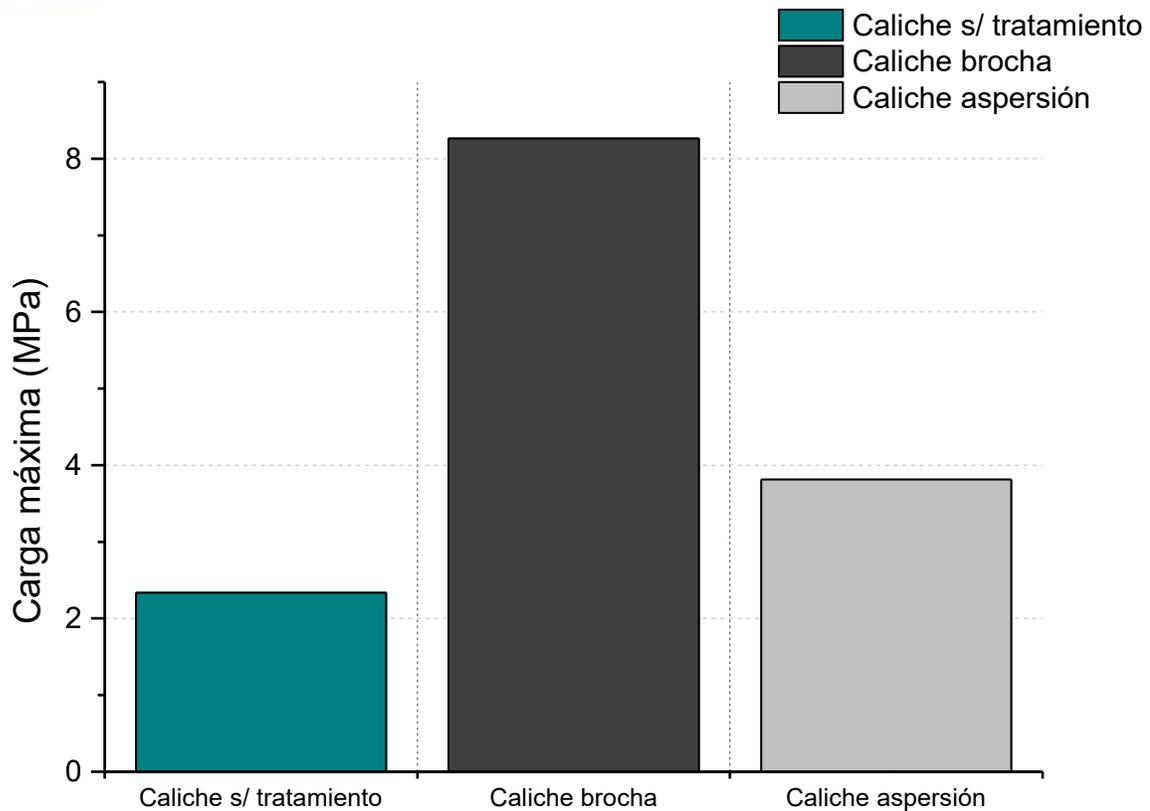


Figura 94. Carga máxima soportada por las muestras de Caliche sin tratamiento y 1 mes después de aplicarle consolidante THEOS-Qui por ambos métodos: brocha y aspersión.

Al revisar el valor para la carga máxima de las muestras con tratamiento consolidante, se puede ver que Caliche tratado con brocha resiste más que la probeta tratada por aspersión, siendo sus valores de 8.26 MPa y 3.81 MPa, respectivamente, mientras que la muestra sin tratamiento resiste menos que las muestras con consolidante; Caliche sin tratar resiste 2.34 MPa. Según la ISRM, los valores para las muestras sin tratamiento y con tratamiento aplicado por el método de aspersión, se encuentran dentro del intervalo más bajo en cuanto a resistencia de un material (< 5MPa: muy bajo); mientras que el valor para caliche tratado con brocha se encuentra en el intervalo bajo (5 - 25 MPa: resistencia baja), sin embargo este valor sigue siendo el más alto frente a las otras muestras.

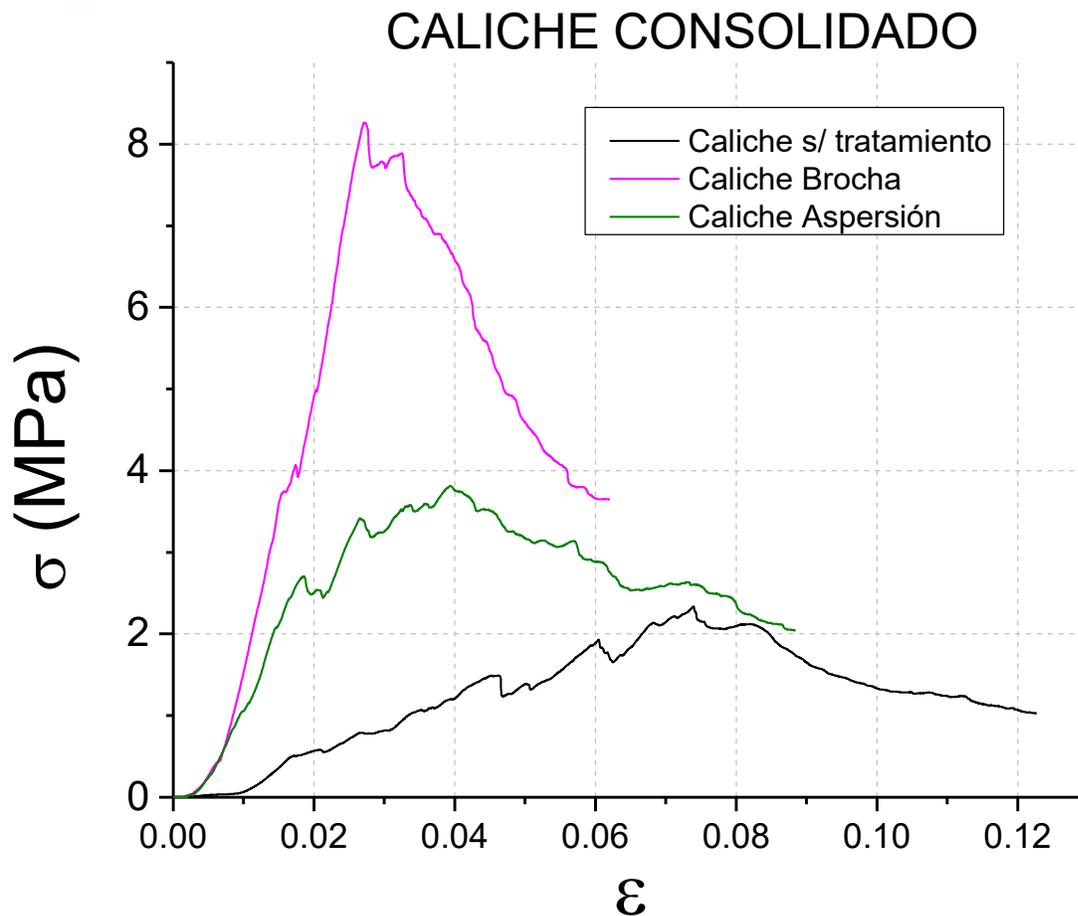


Figura 95. Curvas de esfuerzo-deformación para las muestras de Caliche sin tratamiento y 1 mes después de aplicarle consolidante THEOS-Qui por los método de brocha y aspersión.

En la Figura 95 se muestran las curvas de esfuerzo-deformación para las tres muestras. En ellas puede verse la menor tensión de compresión máxima soportada por la muestra sin tratamiento, que por las muestras de caliche con consolidante, y a su vez, el mayor valor para la muestra tratada con el método de brocha.

Como se ha comentado, el objetivo de un consolidante debe ser ayudar a cohesionar las partículas de los materiales pétreos deteriorados, de forma que dicho material se conserve fuerte para resistir presiones y fuerzas externas. Dicho lo anterior, la situación que se presenta en los resultados es la esperada al aplicar el tratamiento consolidante sobre las muestras pétreas, ya que se observa un incremento en los valores de resistencia a la tracción y a la carga máxima en las muestras a las que se les aplicó la

formulación, contra la que no está tratada. Por lo tanto, el híbrido THEOS-Qui es útil para fines de consolidación sobre piedras de caliche, sobre todo usando el método de aplicación con brocha para dicho fin.

A continuación se presentan los resultados para las muestras Caliche sin tratamiento y tratadas con el hidrofugante MeTHEOS-Qui por los métodos de brocha y aspersion (Figuras 96 y 97).

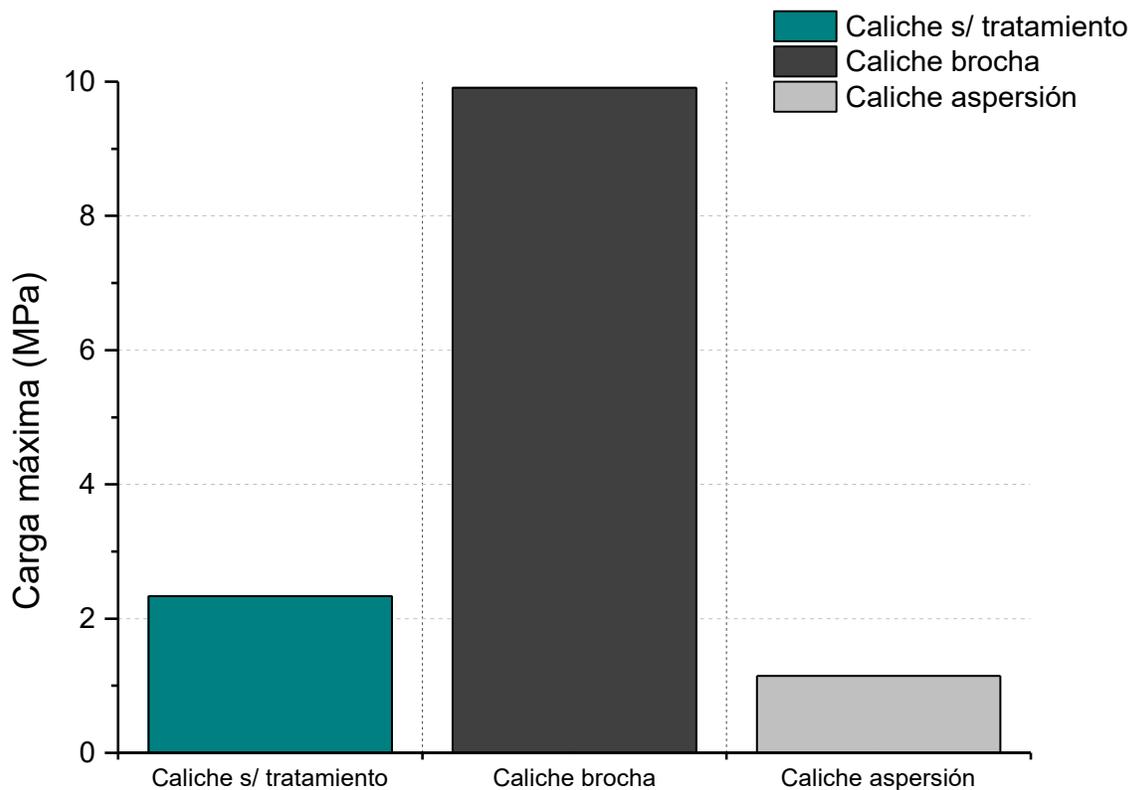


Figura 96. Carga máxima soportada por las muestras de Caliche sin tratamiento y 1 mes después de aplicarle hidrofugante MeTHEOS-Qui por ambos métodos: brocha y aspersion.

Revisando el valor para la carga máxima de las muestras con tratamiento hidrofugante, se presenta la misma situación que con el consolidante THEOS-Qui, pero de una forma más evidente. Caliche tratado con brocha resiste mucho más que la muestra tratada por aspersion, siendo sus valores de 9.91 MPa y 1.15 MPa, respectivamente. Mientras que ahora la muestra sin tratamiento (2.34 MPa) si resiste menos que la muestra con hidrofugante aplicado con brocha, pero más que la tratada por aspersion. Los valores para las

muestras sin tratamiento y con tratamiento aplicado por el método de aspersión, se encuentran dentro del intervalo más bajo de resistencia (< 5MPa: muy bajo); mientras que el valor para caliche tratado con brocha se encuentra en el intervalo bajo (5 - 25 MPa: resistencia baja).

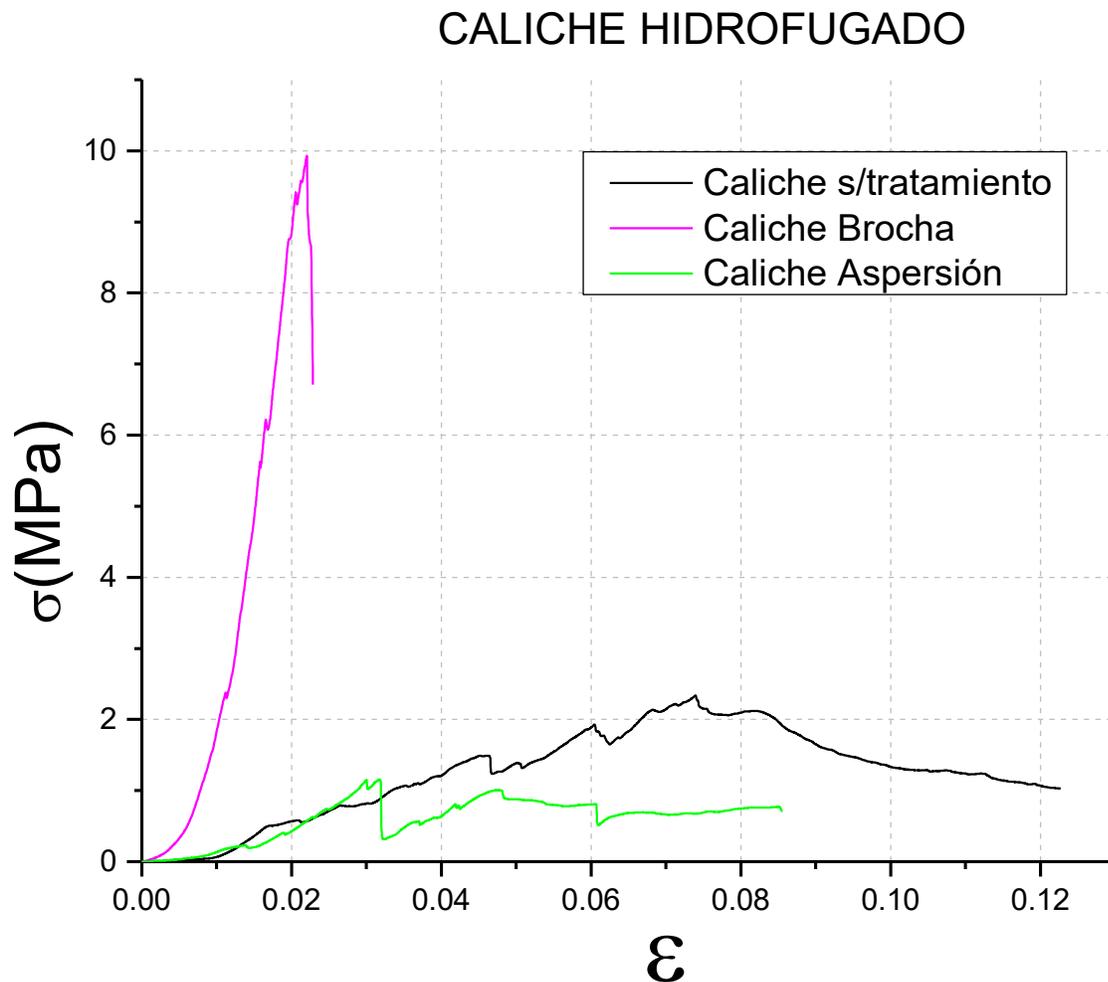


Figura 97. Curvas de esfuerzo-deformación para las muestras de cantera rosa (Sóstenes), sin tratamiento y 1 mes después de aplicarle hidrofugante MeTHEOS-Qui por los método de brocha y aspersión.

En la Figura 97 se muestran las curvas de esfuerzo-deformación para las tres muestras. En ellas puede verse la menor tensión de compresión máxima soportada por la muestra tratada por el método de aspersión, que por las muestras de caliche tratada con brocha y sin tratamiento hidrofugante.

En este caso, la situación que se presenta al aplicar el hidrofugante con brocha sobre la muestra pétreo es mejor que la esperada, ya que se observa un incremento en el valor de resistencia a la tracción y a la carga máxima, contra la que no está tratada; un hidrofugante no necesariamente debe conducir a un incremento, pero si a una no disminución. Por lo tanto, el híbrido MeTHEOS-Qui es útil para fines de tratamiento hidrofugante sobre piedras de caliche, usando únicamente el método de aplicación con brocha para dicho fin, ya que al analizar los resultados, se presentó la situación de un decremento en los valores para la muestra tratada por aspersión.

Con todo lo anterior, se puede concluir que las formulaciones híbridas consolidante THEOS-Qui e hidrofugante MeTHEOS-Qui, resultan efectivas para fines de consolidación y tratamiento hidrofugante en piedras de naturaleza calcárea, pero en el caso del hidrofugante, únicamente empleando el método de aplicación con brocha. Aplicar el consolidante por aspersión también conduce a un aumento en la resistencia a la tracción y a la carga máxima, pero menor, por ello es que resulta más útil el método con brocha. Por otro lado, la aplicación del hidrofugante por aspersión definitivamente no está resultando útil ni efectivo para mejorar la cohesión en materiales calcáreos, ni para al menos mantener sus propiedades, por el contrario, empeora las propiedades mecánicas de dicho material, conduciendo a un decremento en la resistencia a la carga máxima y en la resistencia a la tracción frente a muestras que no tienen ningún tratamiento aplicado.

4.3.2.3.3. Conclusión

Como se sabe, un consolidante debe mejorar la cohesión, la dureza y la resistencia a la tracción de los materiales pétreos a los que les es aplicado; mientras que un hidrofugante debe al menos no disminuir estas propiedades.

Los análisis de dureza superficial permitieron concluir que para fines de consolidación con la formulación THEOS-Qui para muestras de naturaleza calcárea como lo es el caliche, es mucho mejor utilizar el método por aspersión; mientras que para la aplicación de tratamiento hidrofugante MeTHEOS-Qui, es mejor utilizar la aplicación con brocha, ya que respectivamente aportan mejores resultados en el incremento de los valores de dureza superficial. Se observó que la aplicación con brocha para el

consolidante mantiene la dureza con el mismo valor; mientras que usar el método por aspersion para el hidrofugante genera un decremento, contrario a lo que se busca en los tratamientos conservantes; por lo tanto, usar la brocha para la aplicación de la formulación THEOS-Qui, y el aerógrafo para la formulación MeTHEOS-Qui, no resulta efectivo para este tipo de material calcáreo. Los resultados anteriores se correlacionaron con las medidas de resistencia a la compresión.

Con base al análisis para los ensayos de compresión uniaxial, se pudo concluir que las formulaciones híbridas consolidante THEOS-Qui e hidrofugante MeTHEOS-Qui, resultan efectivas para fines de consolidación y tratamiento hidrofugante en piedras de naturaleza calcárea, pero en el caso del hidrofugante, únicamente empleando el método de aplicación con brocha. Aplicar el consolidante por aspersion conduce a un aumento en la resistencia a la tracción y a la carga máxima, pero menor, por ello es que resulta más útil el método con brocha. Por otro lado, la aplicación del hidrofugante por aspersion definitivamente no resulta útil para mejorar la cohesión en materiales calcáreos, ni siquiera para mantener sus propiedades, por el contrario, empeora las propiedades mecánicas de dicho material, conduciendo a un decremento en la resistencia a la carga máxima y en la resistencia a la tracción frente a muestras que no tienen ningún tratamiento aplicado.

Utilizando los resultados para ambas técnicas de caracterización, es posible concluir en general que utilizar el método por aspersion para aplicar el híbrido consolidante THEOS-Qui, y la brocha para aplicar el híbrido hidrofugante MeTHEOS-Qui, son las formas más eficaces de dar tratamiento a materiales calcáreos como el caliche.

4.3.2.4. Grado de hidrofobicidad

Un tratamiento hidrofugante está destinado a prevenir o reducir la penetración del agua en los materiales pétreos y minimizar la tasa de decadencia. Por lo tanto, se busca que los materiales calcáreos tratados adquieran propiedades repelentes al agua en su superficie cuando se les aplique la formulación MeTHEOS-Qui.

Las pruebas realizadas para analizar la capacidad del híbrido MeTHEOS-Qui para disminuir el acceso del agua en las piedras caliche fueron absorción de agua con tubo de Karsten y ángulo de contacto estático.

4.3.2.4.1. *Absorción de agua (Tubo de Karsten)*

Este ensayo se utilizó para determinar la velocidad de absorción capilar de la superficie de las muestras de caliche con la formulación hidrofugante MeTHEOS-Qui, aplicada mediante los métodos de brocha y aspersión. Los resultados se trazaron en gráficos donde el volumen absorbido está en una función del tiempo.

Se utilizó un tubo de Karsten con graduación de 4 mL adherido a la superficie de la probeta a ensayar, y se determinó la tasa de absorción para caliche tratada por ambos métodos de aplicación. Por lo tanto los resultados mostrados a continuación corresponden a muestras de Caliche sin tratamiento y a las que les fue aplicado el híbrido MeTHEOS-Qui (Figura 98, Tabla 32).

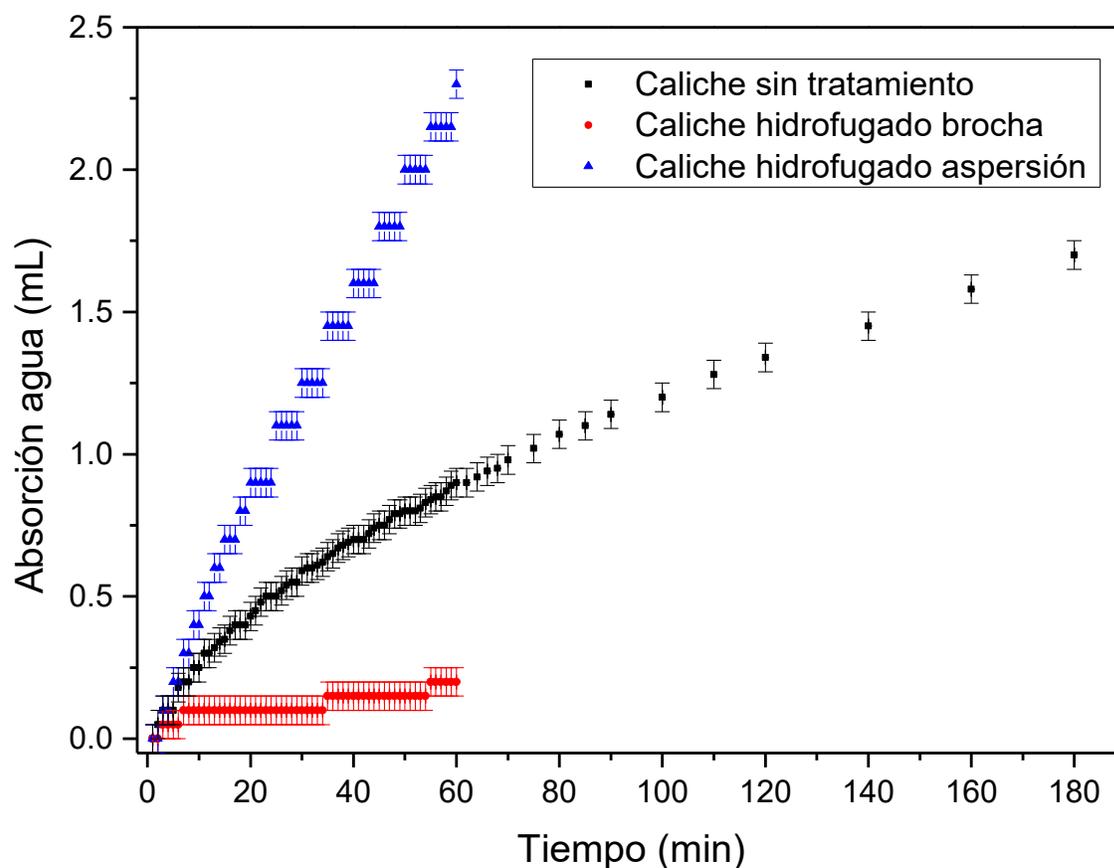


Figura 98. Curvas correspondientes a la tasa de absorción de agua para las muestras de Caliche sin tratamiento y con formulación MeTHEOS-Qui aplicada mediante brocha y por aspersión.

Tabla 32. Tasa de absorción de agua para las muestras de Caliche sin tratamiento y con formulación MeTHEOS-Qui aplicada mediante brocha y por aspersión.

Material	Tasa de absorción de agua (mL/min)
Caliche sin tratamiento	0.01
Caliche brocha	0.003
Caliche aspersión	0.038

Es posible observar en los resultados que la tasa de absorción más baja se da para la muestra a la que se le aplicó el tratamiento hidrofugante con brocha, es decir, el agua es absorbida a una velocidad menor; mientras que la tasa más elevada corresponde a la muestra tratada por el método de aspersión, situación contraria a lo que se espera de un material con tratamiento hidrorrepelente.

Con ello es posible concluir que el híbrido MeTHEOS-Qui con función hidrofugante, solo es efectivo para dar tratamiento a piedras de naturaleza calcárea como lo es el caliche, si se emplea la brocha como método de aplicación. Y como se pueden ver en los resultados, no resulta apropiado utilizar el método de aplicación por aspersión, ya que conduce a un aumento en el valor de la tasa de absorción, es decir, aumenta la velocidad de penetración del agua en el material pétreo, aumentando también su tasa de decadencia.

4.3.2.4.2. *Angulo de contacto estático*

Las pruebas para conocer el valor del ángulo de contacto entre el agua y la superficie de los materiales calcáreos tratados, permitieron determinar la capacidad hidrorrepelente en dichos materiales, y por lo tanto la eficacia de la formulación hidrofugante MeTHEOS-Qui para proporcionar protección hidrófoba, así como de los métodos de aplicación utilizados para depositar el híbrido sobre las piedras.

En cuanto a los valores en el ángulo de contacto θ , por encima de 90° , la superficie refiere un carácter hidrófobo; mientras que para valores inferiores a 90° , el material presenta hidrofilia [38].

A continuación se presentan los resultados de las pruebas y los valores calculados para la determinación del ángulo de contacto entre la curvatura de la gota y la superficie de las muestras de caliche tratadas con la formulación hidrofugante MeTHEOS-Qui, mediante los métodos de brocha y aspersión. Los datos fueron obtenidos con ayuda del software Image j.

En la Figura 99 se muestran fotografías de algunos de los ensayos realizados sobre las probetas de Caliche tratada por ambos métodos.

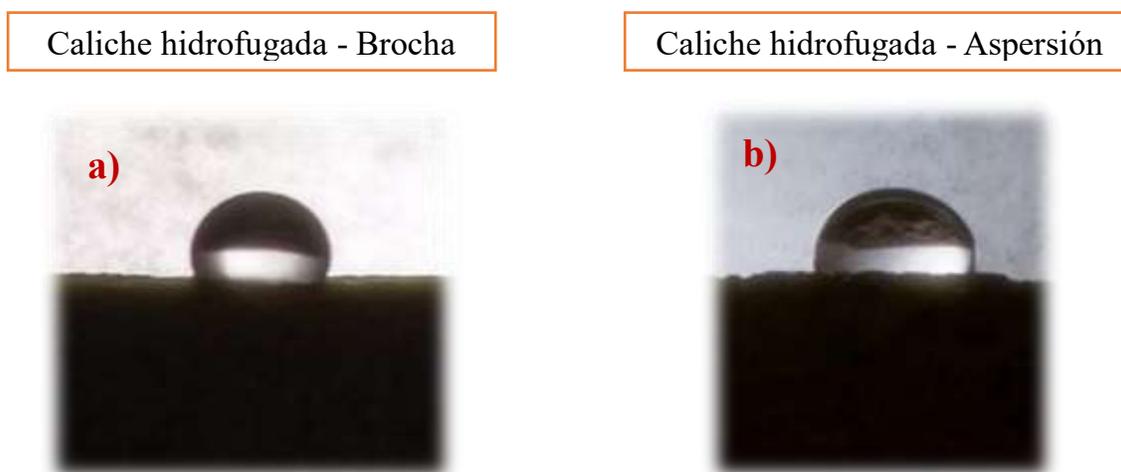


Figura 99. Ensayos para la determinación del ángulo de contacto, θ , entre la gota de agua depositada y la superficie de muestras de Caliche tratadas con la formulación hidrofugante MeTHEOS-Qui a) con brocha; b) por aspersión.

En las fotografías es posible observar que aplicando la formulación hidrofugante mediante cualquiera de las dos técnicas, se consigue la formación de una gota con buena curvatura, sin embargo, la gota se aprecia más definida y permanece mejor sobre la superficie de la muestras pétreas cuando se utiliza el método con brocha.

En la Tabla 33 se muestra el valor para el ángulo de contacto θ , obtenido para cada muestra de Caliche con el híbrido MeTHEOS-Qui por uno u otro método de aplicación, así como el comportamiento según el valor de θ , y el porcentaje de hidrofugación correspondiente. En la sección de resultados para los materiales silíceos se explicó cómo fue calculado el porcentaje de hidrofugación, ya que durante los ensayos, existen zonas en las que la gota se forma con una curvatura un menos definida, obteniendo para estos ensayos valores de θ ligeramente menores a 90° , y de ahí que las muestras no presenten un 100% de hidrofobia, ya que se debe tomar en cuenta la totalidad de la superficie tratada con la formulación hidrofugante.

Tabla 33. Valores obtenidos para el ángulo de contacto, θ , en muestras de Caliche tratadas con el hidrofugante MeTHEOS-Qui con brocha y por aspersion.

Muestra	Técnica de aplicación	θ (grados)	Comportamiento	Porcentaje de hidrofugación
Caliche	Brocha	93.21 ± 6.45	Hidrófobo	67%
Caliche	Aspersión	86.32 ± 6.21	Hidrófilo	17%

Al revisar los resultados obtenidos, se observa que efectivamente la aplicación del hidrofugante por el método con brocha conlleva a un buen grado de hidropelencia en el caliche; se obtiene un valor para el ángulo de contacto θ , por encima de 90° , y un porcentaje de hidrofugación del 67%, por lo tanto, la superficie se comporta hidrofóbica.

Mientras que para la probeta tratada con el aerógrafo se tiene un valor de θ por debajo de 90° , y un porcentaje muy bajo de hidrofugación (17%), por lo tanto, la superficie se comporta hidrófila.

Con base en dichos resultados es posible concluir que utilizar el método por aspersion para aplicar la formulación hidrofugante MeTHEOS-Qui sobre piedras de caliche, definitivamente no es una opción, situación que ya se había observado al analizar los resultados de absorción de agua con el tubo de Karsten. Por otro lado, si resulta efectivo utilizar el hidrofugante aplicado con brocha sobre piedras de naturaleza calcárea; solo de esta forma el híbrido resulta efectivo para este tipo de material pétreo.

4.3.2.4.3. *Conclusión*

Con base en los resultados para las pruebas de absorción con la probeta de Karsten, fue posible concluir que el híbrido MeTHEOS-Qui con función hidrofugante solo es efectivo para dar tratamiento a piedras de naturaleza calcárea como lo es el caliche, empleando la brocha como método de aplicación. Mientras que no resulta apropiado utilizar el método de aplicación por aspersión, ya que conduce a un aumento en el valor de la tasa de absorción, es decir, un aumento en la velocidad de penetración del agua en la piedra, aumentando también su tasa de decadencia.

Los resultados para las pruebas de ángulo de contacto soportaron la conclusión anterior, ya que también se observó que utilizar el método por aspersión para aplicar la formulación hidrofugante, definitivamente no es una opción; y que si resulta efectivo utilizar aplicar la formulación con brocha sobre este tipo de calcáreas. Solo de esta forma el híbrido resulta efectivo para estos materiales pétreos.

5. *CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS*

- *Canteras*

Con base en la cantidad de producto consumido fue posible notar que el uso del aerógrafo (aspersión) genera menor consumo de formulación consolidante, y el uso de la brocha menor hidrofugante, sin embargo, ambos tipos de cantera absorben cantidades muy bajas de producto, por lo tanto es posible llevar a cabo la aplicación de los tratamientos consolidante e hidrofugante usando cantidades pequeñas de formulación.

Recordemos que una característica muy importante con la que deben contar las formulaciones consolidantes e hidrofugantes es no modificar el aspecto estético de los materiales pétreos tratados, ni en aspecto ni en color al hacer una comparación entre antes y después de haber sido tratadas con dichos tratamientos conservante.

Al comparar las imágenes de fotografías y microscopia óptica de las muestras de cantera rosa y gris (Sóstenes y Compañía respectivamente) consolidadas e hidrofugadas con brocha y por aspersión, antes

de haberles aplicado el tratamiento y después de 1 mes de aplicarlo, se pudo observar que no existen diferencias importantes en el aspecto de las piedras, y que las diferencias apenas perceptibles se podrían deber a la presencia de la sílice de las formulaciones depositándose sobre las muestras. Es posible mencionar que se requiere de un análisis más profundo para determinar si existen cambios estéticos o no en los materiales pétreos, así como para determinar que método podría funcionar mejor para cada tipo de piedra. Sin embargo estas técnicas de imagen arrojan una primera aproximación para determinar que las formulaciones si se depositan sobre la superficie de las muestras cantera.

Realizando un análisis más detallado en cuanto al aspecto, se analizaron imágenes SEM. Estableciendo una comparación entre las técnicas de aplicación para determinar que técnica es mejor para la aplicación de cada formulación y para cada tipo de cantera, resultó evidente que el desempeño del método por aspersión es mejor para casi todos los casos, es decir, para la aplicación de formulación consolidante THEOS-Qui e hidrofugante MeTHEOS-Qui sobre ambos tipos de cantera. También fue posible concluir que tanto consolidante como hidrofugante, se depositan de forma más uniforme sobre la cantera rosa (Sóstenes) que sobre la cantera gris (Compañía).

Finalmente, con base en los resultados de colorimetría fue posible determinar que el método por aspersión es mejor para aplicar la formulación consolidante THEOS-Qui a las piedras de cantera rosa, y el hidrofugante MeTHEOS-Qui a la cantera gris; mientras que el método de brocha resulta más favorable para consolidar cantera gris e hidrofugar cantera rosa. Los valores obtenidos para el cambio de color ΔE en todos los casos resultaron por debajo de 5 unidades, es decir, sin cambios perceptibles al ojo humano, por lo que ambas técnicas resultan efectivas para aplicar las formulaciones híbridas consolidante e hidrofugante a los materiales silicios.

Por lo tanto, analizando los resultados en conjunto, se puede concluir que el uso del método por aspersión (aerógrafo) muestra mejores resultados para los análisis de las diferentes técnicas de caracterización empleadas para estudiar el aspecto de las muestras pétreas, sin embargo, ambos métodos parecen resultar efectivos para aplicar las formulaciones híbridas consolidante e hidrofugante a los materiales de naturaleza silícea.

Con base en las fotografías irradiadas con luz UV, se observó que al utilizar el método con brocha, la formulación consolidante THEOS-Qui se distribuye de manera más uniforme sobre los materiales silíceos, esto debido a que se observa fluorescencia en casi toda la superficie de las muestras, en comparación que cuando se utiliza el método por aspersión.

Analizando los resultados obtenidos en las pruebas de adherencia, los valores obtenidos ISO promedio para ambas formulaciones, consolidante THEOS-Qui e hidrofugante MeTHEOS-Qui sobre los materiales de cantera, son iguales o apenas un poco mayores a 1. Sin embargo, dado que la mayoría de los valores más bajos se obtuvieron para las cintas correspondientes al uso del método con brocha, se concluye que es mejor emplear este método para consolidar o dar tratamiento hidrofugante a los materiales silíceos. Así que tomando ambos análisis (fotos con luz UV y pruebas de adherencia), es posible concluir que es más efectiva la aplicación de las formulaciones mediante el método con brocha, debido a que conduce a una mejor adherencia de los híbridos sobre los materiales pétreos, así como a una distribución más uniforme.

Los análisis de dureza superficial permitieron concluir que la aplicación con brocha genera un decremento en la dureza para cantera gris con consolidante y cantera rosa con hidrofugante, contrario a lo que se busca en los tratamientos conservantes. La aplicación con aerógrafo también condujo a un decremento en la dureza para cantera gris con formulación consolidante, por lo tanto se concluye que el híbrido THEOS-Qui no es efectivo para fines de consolidación sobre piedras de cantera gris, pero si lo es para la cantera rosa; mientras que el híbrido MeTHEOS-Qui es efectivo para dar tratamiento hidrofugante en ambos tipos de piedra, eligiendo el método apropiado. Dichos resultados se correlacionaron con las medidas de resistencia a la compresión.

Con base al análisis para los ensayos de compresión uniaxial, se determinó que existe un decremento en la resistencia a la carga máxima y en la resistencia a la tracción en los dos tipos de cantera mediante los dos diferentes métodos de aplicación, brocha y aspersión, frente a muestras que no tienen ningún tratamiento aplicado. Esto sugiere que las formulaciones híbridas consolidante THEOS-Qui e hidrofugante MeTHEOS-Qui no están resultando efectivas para mejorar la cohesión en materiales pétreos de naturaleza silícea, ya que contrario al objetivo, empeoran las propiedades mecánicas de dichos materiales pétreos. Sin embargo esta conclusión es aproximada, porque como ya se ha mencionado, también deben de tomarse en cuenta otros factores importantes como la porosidad de la piedra, la cantidad de producto necesario para dar tratamiento a cada tipo de piedra, el número de aplicaciones e intervalo de tiempo entre ellas, la viscosidad de las formulaciones, entre otros; todo con la finalidad de conseguir la penetración deseada, y por lo tanto una probable mejora en las propiedades mecánicas de los materiales pétreos de esta naturaleza. Dicho lo anterior, más adelante puede llevarse a cabo un estudio más detallado

sobre el protocolo de aplicación de las formulaciones sobre los materiales pétreos, tomando en cuenta todos los factores mencionados que pueden jugar un papel importante para conseguir la mejor penetración en las piedras tratadas.

Para el tratamiento hidrofugante aplicado con la formulación MeTHEOS-Qui, se buscaba que los materiales silíceos tratados adquirieran propiedades repelentes al agua en su superficie cuando les fuera aplicado el híbrido, por lo que se estudió la prueba de absorción de agua con tubo de Karsten y ángulo de contacto estático.

Con base en los resultados para los ensayos con el tubo de Karsten, se determinó que el híbrido MeTHEOS-Qui es efectivo para dar tratamiento a ambos tipos de cantera, gris y rosa, debido a que reduce la penetración del agua frente a las muestras sin tratamiento. También fue posible observar que para la cantera gris resulta mejor utilizar el método de aplicación por aspersión, ya que reduce 5 veces más la tasa de absorción de agua en el material pétreo, en comparación con el método de brocha.

Respecto a las pruebas de ángulo de contacto, se pudo concluir que con ambos métodos de aplicación para los dos tipos de cantera, se obtienen valores mayores a 90° , siendo la cantera gris la que presentó valores más altos, por lo tanto el híbrido resulta efectivo para dar tratamiento hidrofugante sobre materiales silíceos. Esto puede ser debido a la diferente porosidad de cada tipo de cantera, por lo que será importante estudiar el tipo y tamaño de poro de los materiales pétreos, con ayuda de técnicas como fisisorción de nitrógeno.

- *Caliche*

Con base en la cantidad de producto consumido, se pudo concluir que el método por aspersión resulta más favorable para aplicar consolidante y la brocha para aplicar hidrofugante. Es importante resaltar que el caliche absorbe una cantidad moderada de formulación, por lo tanto, es posible llevar a cabo los tratamientos conservantes utilizando cantidades no tan elevadas de producto.

Mediante el uso de las técnicas de imagen de toma de fotografías y microscopía óptica, se logró determinar que las formulaciones se están depositando sobre la superficie de las muestras calcáreas, al igual que ocurre para las canteras. Sin embargo, mediante SEM se pudo concluir que el desempeño del

método por aspersión es un poco mejor tanto para la aplicación de consolidante THEOS-Qui como para hidrofugante MeTHEOS-Qui sobre los materiales calcáreos. También se pudo determinar que las formulaciones efectivamente si se depositan sobre la superficie de todas las muestras calcáreas, pero el consolidante lo hace de una forma más uniforme que el hidrofugante.

Para la colorimetría, todos los valores obtenidos para el cambio de color ΔE están por debajo de 5 unidades, tanto para consolidante THEOS-Qui como para hidrofugante MeTHEOS-Qui con ambos métodos de aplicación, por lo que las formulaciones no generan un cambio de color perceptible en los materiales pétreos estudiados.

Con base en las fotografías irradiadas con luz UV, se observó que las caras tratadas con el método de aspersión presentan mayor fluorescencia tanto en la región central como en los bordes; mientras que para el uso de la brocha, se observa una distribución menos uniforme y diferentes tonalidades azules en toda la cara tratada con la formulación. Con base en ello, se pudo concluir que es más efectiva la aplicación de la formulación consolidante THEOS-Qui mediante el método por aspersión, debido a su distribución más uniforme sobre los materiales de naturaleza calcárea.

Con los resultados para las pruebas de adherencia se pudo determinar que ambos métodos son efectivos, sin embargo, el método por aspersión resultó más efectivo para la aplicación del híbrido consolidante THEOS-Qui, mientras que la brocha para aplicar el hidrofugante MeTHEOS-Qui, esto por el valor obtenido ISO promedio, que para ambos casos expuestos es de 1.5. También fue posible observar que de manera inversa no funcionarían las formulaciones sobre el caliche, ya que el aerógrafo aplicando hidrofugante conduce a un ISO promedio de 2.5, y aplicar el consolidante con la brocha, a un valor de 3; por lo tanto no resulta en una buena adherencia utilizando los métodos de esta forma.

Los análisis de dureza superficial permitieron concluir que para fines de consolidación con la formulación THEOS-Qui para el caliche, es mucho mejor utilizar el método por aspersión; mientras que para la aplicación de tratamiento hidrofugante MeTHEOS-Qui, es mejor utilizar la aplicación con brocha, ya que respectivamente aportan mejores resultados en el incremento de los valores de dureza superficial. Se observó que la aplicación del consolidante con brocha mantiene la dureza con el mismo valor frente al material sin tratamiento; mientras que usar el método por aspersión para el hidrofugante genera un decremento, contrario a lo que se busca en los tratamientos conservantes; por lo tanto, usar la brocha para la aplicación de la formulación THEOS-Qui, y el aerógrafo para la formulación MeTHEOS-Qui, no

resulta efectivo para este tipo de material calcáreo.

Con base al análisis para los ensayos de compresión uniaxial, se pudo determinar que aplicar el consolidante por ambos métodos conduce a un aumento en la resistencia a la tracción y a la carga máxima, pero con la brocha este aumento fue mayor, por ello es que resulta más efectivo este método de aplicación para la formulación THEOS-Qui. Por otro lado, la aplicación del hidrofugante por aspersion definitivamente no resulta útil para mejorar la cohesión en materiales calcáreos, ni siquiera para mantener sus propiedades, por el contrario, empeora las propiedades mecánicas de dicho material, conduciendo a un decremento en la resistencia a la carga máxima y en la resistencia a la tracción frente a muestras que no tienen ningún tratamiento aplicado, por lo tanto, emplear el método con brocha es más efectivo. Se pudo concluir que las formulaciones híbridas consolidante THEOS-Qui e hidrofugante MeTHEOS-Qui resultan efectivas sobre piedras de naturaleza calcárea, si se elige el método adecuado para aplicar cada formulación.

Utilizando los resultados de ambas técnicas de caracterización (dureza superficial y ensayos mecánicos de compresión) se pudo concluir de manera general que utilizar el método por aspersion para aplicar el híbrido consolidante THEOS-Qui, y la brocha para aplicar el híbrido hidrofugante MeTHEOS-Qui, son las formas más eficaces de dar tratamiento a materiales calcáreos como el caliche.

Con los resultados para las pruebas de absorción con la probeta de Karsten, fue posible concluir que el híbrido MeTHEOS-Qui con función hidrofugante solo resulta efectivo cuando se utiliza la brocha como método de aplicación. Mientras que no resulta apropiado utilizar el método por aspersion, ya que conduce a un aumento en el valor de la tasa de absorción, es decir, un aumento en la velocidad de penetración del agua en la piedra, aumentando también su tasa de decadencia.

Los resultados para las pruebas de ángulo de contacto soportaron la conclusión anterior, ya que también se observó que utilizar el método por aspersion para aplicar la formulación hidrofugante, definitivamente no es una opción, debido a que conduce a valores menores a 90° , volviendo a la superficie hidrofílica; mientras que al aplicar la formulación con brocha sobre este tipo de material calcáreo, se genera una superficie hidrofóbica. Por lo tanto el método de aplicación con brocha es el único efectivo en este caso.

Considerando los resultados para los diferentes materiales pétreos aquí estudiados, es importante tomar en cuenta las siguientes perspectivas:

- Análisis de las propiedades texturales (tamaño y tipo de poro) de los materiales antes y después de los tratamientos, mediante la técnica de fisisorción de nitrógeno.
- Estudio detallado de las propiedades fluorescentes del quitosano sobre los materiales pétreos.
- Análisis de la viscosidad de las formulaciones consolidante THEOS-Qui e hidrofugante MeTHEOS-Qui, debido a que juegan un papel muy importante en la elección correcta del método de aplicación de los híbridos sobre los materiales pétreos.
- Determinación de un protocolo de aplicación para los métodos estudiados, mismo que tome en cuenta la naturaleza de la piedra a tratar, la cantidad de producto necesario para dar tratamiento a cada tipo de piedra, el número de aplicaciones e intervalo de tiempo entre ellas, la viscosidad de las formulaciones, entre otros; todo con la finalidad de conseguir la penetración deseada, que a su vez conlleve a mejorar las propiedades mecánicas de los materiales pétreos.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] F. J. Alonso, R. M. Esbert, J. Órdaz y P. Vázquez, «Análisis del deterioro en los materiales pétreos,» *RECOPAR*, n° 3, pp. 23-32, Septiembre 2006.
- [2] D. Benavente, M. A. García del Cura y S. Ordóñez, «Salt influence on evaporation from porous building rocks,» *Construction and Building Materials*, vol. 17, pp. 113-122, 2003.
- [3] A. C. Iñigo y S. Vicente-Tavera, «Surface-inside (10 cm) thermal gradients in granitic rocks: effect of environmental conditions,» *Building and Environment*, vol. 37, pp. 101-108, 2002.
- [4] A. De los Ríos y C. Ascaso, «Contributions of in situ microscopy to the current understanding of stone biodeterioration,» *International Microbiology*, vol. 8, pp. 181-188, 2005.
- [5] E. Doehne y C. A. Price, *Stone Conservation: An Overview of Current Research*, Second Edition ed., P. G. Trust, Ed., Los Angeles, CA: The Getty Conservation Institute. Getty Publications, 2010, p. 179.
- [6] I. E. Bravo Flores, «Alcoxilanos Glicosilados-Quitosano, Síntesis, Caracterización y su interacción con materiales Silíceos y Calcáreos,» Guanajuato, 2020.
- [7] C. Esposito Corcione, R. Manno y M. Frigione, «Sunlight-curable boehmite/siloxane-modified methacrylic based nanocomposites as insulating coatings for stone substrates,» *Progress in Organic Coatings*, vol. 95, pp. 107-119, 2016.
- [8] M. d. C. Salazar Hernández, «Desarrollo de nuevas formulaciones para la conservación de cantería de edificios históricos,» Guanajuato, 2009.
- [9] F. Xu, W. Zeng y D. Li, «Recent advance in alkoxy silane-based consolidants for stone,» *Progress in Organic Coatings*, vol. 127, pp. 45-54, 2019.
- [10] P. I. Girginova, C. Galacho, R. Veiga, A. Santos Silva y A. Candeias, «Inorganic nanomaterials for restoration of cultural heritage: synthesis approaches towards nano-consolidants for stone and wall paintings,» *ChemSusChem*, vol. 11, n° 24, pp. 4168-4182, 2018.
- [11] C. Salazar-Hernández, M. J. Puy Alquiza, P. Salgado y J. Cervantes, «TEOS–colloidal silica–PDMS-OH hybrid formulation used for stone consolidation,» *Applied Organometallic Chemistry*, vol. 24, pp. 481-488, 2010.

- [12] R. Zárraga Núñez , J. A. Cervantes Jáuregui, D. E. Álvarez Gasca, V. Reyes Zamudio y M. d. C. Salazar Hernández, «La Investigación Científica en la Conservación en la Coservación de Monumentos de Cantera,» *Acta Universitaria*, vol. 16, nº 2, pp. 38-50, 2006.
- [13] I. del Hierro y Y. Pérez, «ALCOXISILANOS EN LA CONSOLIDACIÓN DE MATERIALES PÉTREOS,» *Revista Otarq*, vol. 1, pp. 171-180, 2016.
- [14] R. De Jaeger y M. Gleria , *Inorganic polymers*, U. ed, Ed., New York: Nova Science Publishers Inc, 2007, p. 925.
- [15] V. Horie, *Materials for Conservation: Organic consolidants, adhesives and coatings* 2nd edition, London: Butterworth-Heinemann, 2010, p. 504.
- [16] I. Del Hierro y Y. Pérez, «ALCOXISILANOS EN LA CONSOLIDACIÓN DE MATERIALES PÉTREOS,» *Revista Otarq*, vol. 1, pp. 171-180, 2016.
- [17] G. Wheeler, *Alcoxysilanes and the Consolidation of Stone*, J. P. G. Trust, Ed., Los Angeles, California: Getty Publications, 2005.
- [18] S. Siegesmund y R. Snethlage, *Stone in Architecture: Properties, Durability* 5th Edition, Berlin: Springer, 2014.
- [19] M. J. Swanson, «The Performance of two Alkoxyxilane Consolidants on three berea sandstones through controlled enviromental stress cycling,» 2014.
- [20] R. Zárraga , J. Cervantes , C. Salazar-Hernández y G. Wheeler, «Effect of the addition of hydroxyl-terminated polydimethylsiloxane to TEOS-based stone consolidants,» *Journal of Cultural Heritage*, vol. 11, pp. 138-144, 2010.
- [21] E. K. Kim, J. Won, J.-y. Do, S. D. Kim y Y. S. Kang, «Effects of silica nanoparticle and GPTMS addition on TEOS-based stone consolidants,» *Journal of Cultural Heritage*, vol. 10, pp. 214-221, 2009.
- [22] R. C. Mehrotra y R. P. Narain, *Indian Journal of Chemistry*, vol. 5, nº 9, pp. 444-448, 1967.
- [23] S. Hartmann, D. Brandhuber y N. Hüsing, «Glycol-Modified Silanes: Novel Possibilities for the Synthesis of Hierarchically Organized (Hybrid) Porous Materials,» *Accounts of Chemical Research*, vol. 40, pp. 885-894, 2007.
- [24] K. Sattler, M. Gradzielski, K. Mortensen y H. Hoffman, *Berichte der Bunsengesellschaft/Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 102, nº 11, pp. 1544-1547, 1998.

- [25] K. Sattler y H. Hoffman, *Progress in Colloid and Polymer Science*, vol. 112, pp. 40-44, 1999.
- [26] Z. Cai, J. Wu, M. Wu, R. Li, P. Wang y H. Zhang, «Rheological characterization of novel carboxymethylated curdlan-silica hybrid hydrogels with tunable mechanical properties,» *Carbohydrate Polymers*, vol. 230, p. 115578, 2020.
- [27] M. Das Kirtania, N. Kahali y A. Maity, «Biopolymeric Gels in Drug Delivery,» *Advances in Material Research and Technology*, pp. 57-82, 2020.
- [28] R. Wanka, J. Koc, J. Clarke, K. Z. Hunsucker, G. W. Swain, N. Aldred, J. A. Finlay, A. S. Clare y A. Rosenhahn, «Sol–Gel-Based Hybrid Materials as Antifouling and Fouling-Release Coatings for Marine Applications,» *Applied Materials & Interfaces*, vol. 12, n° 47, p. 53286–53296, 2020.
- [29] S. Paroha, J. Verma, R. Dhar Dubey, D. Rikeshwar Prasad, N. Molugulu, R. A. Bapat, P. Kumar Sahoo y P. Kesharwani, «Recent advances and prospects in Gemcitabine drug delivery systems,» *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 20, pp. 1-58, 2021.
- [30] J. Preciado, T. Lam, S. M. Azarin, E. Lou y A. Aksan, «Induction of dormancy by confinement: An agarose-silica biomaterial for isolating and analyzing dormant cancer cells,» *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, vol. 109, n° 12, pp. 2117-2130, 2021.
- [31] A.-K. Koopmann, W. J. Malfait, T. Sepperer y N. Huesing, «A Systematic Study on Bio-Based Hybrid Aerogels Made of Tannin and Silica,» *Materials*, vol. 14, p. 5231, 2021.
- [32] M. Dragomirescu, T. Vintila, T. Vlase, C.-V. Mihali y G. Preda, «Microbial cellulases immobilized in biopolymer/silica matrices used as enzyme release systems,» *Acta Biochimica Polonica*, vol. 68, n° 4, p. 775–783, 2021.
- [33] I. Bravo-Flores, M. Meléndez-Zamudio, A. Guerra-Contreras, E. Ramírez-Oliva, G. Álvarez-Guzmán, R. Zárraga-Núñez, A. Villegas y J. Cervantes , «Revisiting the System Silanes–Polysaccharides: The Cases of THEOS–Chitosan and MeTHEOS–Chitosan,» *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 42, p. 2000612, 2021.
- [34] M. Meléndez-Zamudio, I. Bravo-Flores, E. Ramírez-Oliva, A. Guerra-Contreras,, G. Álvarez-Guzmán, R. Zárraga-Nuñez, A. Villegas, M. Martínez-Rosales y J. Cervantes, «An Approach to the Use of Glycol Alkoxysilane–Polysaccharide Hybrids in the Conservation of Historical Building Stones,» *Molecules*, vol. 26, p. 938, 2021.

- [35] A. P. Ferreira Pinto y J. Delgado Rodrigues, «Stone consolidation: The role of treatment procedures,» *Journal of Cultural Heritage*, vol. 9, pp. 38-53, 2008.
- [36] A. P. Ferreira Pinto y J. Delgado Rodrigues, «Consolidation of carbonate stones: Influence of treatment procedures on the strengthening action of consolidants,» *Journal of Cultural Heritage*, vol. 13, p. 154–166, 2012.
- [37] C. Selwitz, *Epoxy Resins in Stone Conservation*, I. Averkieff, Ed., CA: The Getty Conservation Institute, 1992.
- [38] J. Rodrigues-Gorgillo, J. A. Durán-Suárez y A. García-Casco, «Evaluation of the penetration of restoration materials in stone, A new method,» *Materiales de Construcción*, vol. 50, nº 260, pp. 15-27, 2000.
- [39] J. Delgado Rodrigues y A. Grossi, «Indicators and ratings for the compatibility assessment of conservation actions,» *Journal of Cultural Heritage*, vol. 8, pp. 32-43, 2007.
- [40] W. Domaslowski, «Conservation/consolidation of stone with solutions of epoxy resins with the sample of the portal of the Eskens House in Torun (in Polish),» *Ochrony Zabytkow*, vol. 19, pp. 91-109, 1967.
- [41] W. Domaslowski, «Consolidation of stone objects with epoxy resins,» *Monumentum*, vol. 4, pp. 51-64, 1969.
- [42] W. Domaslowski, «The conservation of the stone portal from Olbin in the Saint Magdalene Church in Wroclaw (in Polish),» *Ochrona Zabytkow*, nº 13, pp. 11-27, 1970.
- [43] W. Domaslowski y A. Strzelczyk, «Evaluation of applicability of epoxy resins to conservation of stone historic monuments. Case Studies in the Conservation of Stone and Wall Painting,» de *Preprints de las Contribuciones al Congreso de Bolonia*, Bologna, 1986.
- [44] K. L. Gauri, «Improved impregnation technique for the preservation of stone statuary,» *Nature*, pp. 228-882, 1970.
- [45] K. L. Gauri, «Efficiency of epoxy resins as stone preservatives,» *Studies in Conservation*, vol. 19, pp. 100-101, 1974.
- [46] K. Gauri, «Conservation of the California Building, San Diego, USA: A case history,» de *The International Symposium on the Deterioration and Protection of Stone Monuments*, Paris, 1978.

- [47] K. L. Gauri, N. T. Doderer, Lipscomb y A. C. Sarma, «Reactivity of treated and untreated marble specimens in an SO₂ atmosphere,» *Studies in Conservation*, vol. 18, pp. 25-35, 1973.
- [48] K. L. Gauri y V. A. R. Madiraju, «Certain epoxies, fluorocarbon-acrylics and silicones as stone preservatives,» *Geological Society of America, Engineering Geology Case Histories II*, pp. 73-79, 1978.
- [49] R. Cavaletti, L. Lazzarini, L. Marchesini y G. Marinelli, «A new type of epoxy resin for the structural consolidation of badly decayed stones,» de *Fifth International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone Lausanne*, 1985.
- [50] M. L. Tabasso y U. Santamaria,, «Consolidant and protective effects of different products on Lecce limestone,» de *Proceedings of the 5th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Lausanne, 1985.
- [51] E. De Witte, A. E. Charola y R. P. Sherryl, «Preliminary tests on commercial stone consolidants,» de *Proceedings of the 5th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Lausanne, 1985.
- [52] R. Mirowski, «A new method of impregnation of stone historical objects Congress on Deterioration and Conservation of Stone,» de *Sixth International*, Torun, 1988.
- [53] R. Mirowski, «A new method of impregnation of stone historical objects,» de *Sixth International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Torun, 1988.
- [54] L. Valdeón, C. M. Grossi, R. M. Marcos y R. M. Esbert, «Effect of conservation treatments on hydric properties of stones,» de *Proceedings of the 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Lisbon, 1992.
- [55] R. Kumar y W. Ginell, «Evaluation of consolidants for stabilization of weak Maya limestones,» de *Proceedings of the International Colloquiumd Methods of Evaluation Products for The Conservation of Porous Building Materials in Monuments*, Rome, 1995.
- [56] J. Delgado Rodrigues y D. Costa, «Assessment of the efficacy of consolidants in granites,» de *Proc. of the EC Workshop on Degradation and Conservation of Granitic Rocks*, Santiago de Compostela, 1996.

- [57] P. Marvelaki-Kalaitzaki, N. Kallithrakas-Kontos, D. Korakaki, Z. Agioutantis y S. Maurigiannakis, «Evaluation of silicon-based strengthening agents on porous limestones,» *Progress in Organic Coatings*, vol. 57, p. 140–148, 2006.
- [58] R. Snethlage, E. Wendler y L. Sattler, «The application of laboratory processes and studies to real structures,» de *Proceedings of the Workshop*, Pavia, 1990.
- [59] M. Ban, E. Máscha, J. Weber, A. Rohatsch y J. Delgado Rodrigues, «Efficiency and Compatibility of Selected Alkoxysilanes on Porous Carbonate and Silicate Stones,» *Materials*, vol. 12, nº 156, p. 27, 2019.
- [60] A. E. Charola, E. De Witte, G. Grassegger, R. J. Koestler, H. R. Sasse, M. Laurenzi Tabasso y J. M. Teutonico, «16. Group Report: How Can We Ensure the Responsible and Effective Use of Treatments (Cleaning, Consolidation, Protection)?,» de *Saving Our Architectural Heritage: The Conservation of Historic Stone Structures*, John Wiley & Sons Ltd, 1997, pp. 293-315.
- [61] A. K. Ahedo Díaz, «Correlación de Propiedades Mecánicas del Caliche con Composición Petrográfica,» Guanajuato, 2020.
- [62] H. Svahn, «Non-Destructive Field Tests in Stone Conservation,» 2006.
- [63] J. Lukinac, S. Jokic, M. Planinic, D. Magdic, M. Bilic, S. Tomás, D. Velic y A. Bucic-Kojic, «An application of image analysis and colorimetric methods on color change of dehydrated asparagus (*Asparagus maritimus* L.),» *F. Kuhaca*, vol. 18, p. 17.
- [64] M. R. Schilling, «Color Measurement of the Wall Painting in the Tomb of Nefertati,» de *The 10th Triennial Meeting for ICOM Committee for Conservation*, Washington, 1993.
- [65] H. R. Sasse y R. Snethlage, *The Conservation of Historic Stone Structures*, Berlin: Wiley, 1996, p. 223–243.
- [66] B. Prieto, P. Ferrer, P. Sanmartín, V. Cárdenes y B. Silva, «Color characterization of roofing slates from the Iberian Peninsula for restoration purposes,» *J Cult Herit*, vol. 12, pp. 420-430, 2011.
- [67] F. Boutin y L. Leroux, «Colour and weight evolution of limestones protected by water repellents after a three-year period in urban conditions,» de *9th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone*, Venice, 2000.
- [68] A. M. Barberena-Fernández, P. M. Carmona-Quiroga y M. T. Blanco-Varela, «Interaction of TEOS with cementitious materials: Chemical and physical effects,» *Cement & Concrete Composites*, vol. 15, p. 145–152, 2015.

- [69] ASTM, «Standard Practice for Operating Fluorescent Light Apparatus for UV Exposure of Nonmetallic Materials,» *Designation: G 154 – 00a*, p. 9.
- [70] A. Consentino, «Practical notes on ultraviolet technical photography for art examination,» *Cultural Heritage Science*, vol. 21, pp. 53-62, 2015.
- [71] G. Torraca , «Porous building materials: Materials science for architectural conservation,» de *ICCROM*, Italia, 1965.
- [72] A. E. Charola, «Salts in the deterioration of porous materials: An overview,» *JAIC*, vol. 39, pp. 23-32, 2000.
- [73] «ISO 2409 Paints and varnishes — Cross-cut test,» de *INTERNATIONAL STANDARD*, vol. Fourth edition, 2013, p. 20.
- [74] H. Rodríguez Galbarro, «Ingemecánica. Ingeniería, Consultoría y Formación,» 2022. [En línea]. Available: <https://ingemecanica.com/tutorialsemanal/tutorialn218.html>. [Último acceso: 2022].
- [75] W. Wedekin, C. Pötzl, R. A. López Doncel, T. V. Platz y S. Siegesmund, «SURFACE HARDNESS TESTING FOR THE EVALUATION OF CONSOLIDATION OF POROUS STONES,» de *Science and Art: A Future for Stone: Proceedings of the 13th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone*, Scotland, 2016.
- [76] «Struers. Ensuring Certainly,» 2022. [En línea]. Available: <https://www.struers.com/es-ES/Knowledge/Hardness-testing#>. [Último acceso: 2022].
- [77] «J-Flex Rubber Products,» 26 Noviembre 2019. [En línea]. Available: <https://www.j-flex.com/es/how-is-rubber-hardness-measured-what-does-shore-hardness-mean/>. [Último acceso: 2022].
- [78] W. Chen, P. Dai, P. Yuan y J. Zhang, «Effect of inorganic silicate consolidation on the mechanical an durability performance of sandstone used in historical sites,» *Construction and Building Materials*, vol. 121, pp. 445-452, 2016.
- [79] «UNE. Normalización Española,» 2006. [En línea]. Available: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0038620>. [Último acceso: 2022].

- [80] J. Illescas y M. J. Mosquera, «Surfactant-Synthesized PDMS/Silica Nanomaterials Improve Robustness and Stain Resistance of Carbonate Stone,» *J. Phys. Chem.*, vol. 115, pp. 14624-14634, 2011.
- [81] J. Illescas Salinas, «NUEVOS NANOMATERIALES PARA LA CONSERVACIÓN DEL PATRIMONIO MONUMENTAL ANDALUZ,» Cádiz, 2012.
- [82] E. Wendler, y R. Snethlage, «Der Wassereindring Wassereindringprüfer nach Karsten – Anwendung und Interpretation der Messwerte,» *Bautenschutz + Busanierung*, vol. 12, nº 6, pp. 110-115, 1989.
- [83] J. Otera, «Transesterification,» *Chemical Reviews*, vol. 93, pp. 1449-1470, 1993.
- [84] U. d. Alicante, «Universidad de Alicante,» 7 Febrero 2020. [En línea]. Available: <https://web.ua.es/es/lpa/minerales-visu/propiedades/propiedades.html>. [Último acceso: 2022].
- [85] «Adobe color,» Adobe, 2022. [En línea]. Available: <https://color.adobe.com/es/create/color-wheel>. [Último acceso: 2021-2022].
- [86]
- [87] Z. Cai, J. Wu, M. Wu, R. Li, P. Wang y H. Zhang, «Rheological characterization of novel carboxymethylated curdlan-silica hybrid hydrogels with tunable mechanical properties,» *Carbohydrate Polymers*, vol. 230, p. 115578, 2020.