



**Universidad Autónoma de San Luis Potosí**

**Facultad de Ingeniería**

**Centro de Investigación y Estudios de Posgrado**

**ESTUDIO DEL EFECTO CONSOLIDANTE DE UN ALCOXISILANO  
REFORZADO CON NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE APLICADO SOBRE  
TOBAS VOLCÁNICAS**

**T E S I S**

Que para obtener el grado de:

Maestra en Metalurgia e Ingeniería de materiales

Presenta:

Lic. Beatriz Sánchez Metlich

Asesora:

Dra. Juana María Miranda Vidales

Co-Asesora:

Dra. Lilia Narváez Hernández

San Luis Potosí, S. L. P.

Septiembre de 2022





**UASLP**  
Universidad Autónoma  
de San Luis Potosí



FACULTAD DE  
INGENIERÍA

21 de julio de 2022

**LIC. BEATRIZ SÁNCHEZ METLICH  
P R E S E N T E.**

En atención a su solicitud de Temario, presentada por las **Dras. Juana María Miranda Vidales y Lilia Narváez Hernández**, Asesora y Coasesora de la Tesis que desarrollará Usted con el objeto de obtener el Grado de **Maestra en Metalurgia e Ingeniería de Materiales**, me es grato comunicarle que en la sesión del H. Consejo Técnico Consultivo celebrada el día 21 de julio del presente, fue aprobado el Temario propuesto:

**TEMARIO:**

**"Estudio del efecto consolidante de un alcoxisilano reforzado con nanopartículas de sílice aplicado sobre tobas volcánicas"**

Introducción.

1. Aspectos generales de los materiales pétreos y su deterioro.
2. Antecedentes de la consolidación en materiales pétreos.
3. Materiales y técnicas aplicadas en la elaboración de consolidantes para tobas volcánicas.
4. Resultados y discusión del efecto de los consolidantes en probetas de toba volcánica degradadas químicamente

Conclusiones.

Referencias.

**"MODOS ET CUNCTARUM RERUM MENSURAS AUDEBO"**

**A T E N T A M E N T E**



**DR. EMILIO JORGE GONZÁLEZ GALVÁN  
DIRECTOR.**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA  
DE SAN LUIS POTOSÍ  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
DIRECCION

Copia. Archivo.  
\*etn.



ANIVERSARIO DE LA  
**AUTONOMÍA**  
**UASLP 2023**

[www.uaslp.mx](http://www.uaslp.mx)

Av. Manuel Nava 8  
Zona Universitaria - CP 78290  
San Luis Potosí, S.L.P.  
tel. (444) 826 2330 al39  
fax (444) 826 2336

**"Rumbo al centenario de la autonomía universitaria"**





**UASLP**  
Universidad Autónoma  
de San Luis Potosí



FACULTAD DE  
**INGENIERÍA**



CENTRO DE  
**INVESTIGACIÓN  
Y ESTUDIOS  
DE POSGRADO**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ**

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

**Área de Investigación y Estudios de Posgrado**

### **Aclaración**

El presente trabajo que lleva por título:

“Estudio del efecto consolidante de un alcoxilano reforzado con nanopartículas de sílice aplicado sobre tobas volcánicas”

se realizó en el periodo de julio de 2021 a septiembre de 2022 bajo la dirección de la Dra. Juana María Miranda Vidales

### **Originalidad**

Por este medio aseguro que he realizado este documento de tesis para fines académicos sin ayuda indebida de terceros y sin utilizar otros medios más que los indicados.

Las referencias e información tomadas directa o indirectamente de otras fuentes se han definido en el texto como tales y se ha dado el debido crédito a las mismas.

El autor exime a la UASLP de las opiniones vertidas en este documento y asume la responsabilidad total del mismo.

Este documento no ha sido sometido como tesis a ninguna otra institución nacional o internacional en forma parcial o total.

Se autoriza a la UASLP para que divulgue este documento de Tesis para fines académicos.

Nombre y Firma del autor

Beatriz Sánchez Metlich

## **DEDICATORIA**

*Me quisiste con tanta fuerza, que tu amor se quedó grabado en mi corazón,  
mamá.*

## **AGRADECIMIENTOS.**

A mi asesora la **Dra. Juana María Miranda Vidales** y mi co-asesora la **Dra. Lilia Narváez Hernández**, por encaminarme en todo momento en el proceso de la investigación hasta la conclusión de esta tesis, por su comprensión y apoyo en todo momento.

Al **Dr. José de Jesús Cruz Rivera** y al **Dr. Emmanuel José Gutiérrez Castañeda** por su tiempo, sus observaciones y aportaciones para la elaboración de esta tesis.

Al **Dr. Rubén López Doncel** por compartirme de su extenso conocimiento sobre los materiales pétreos, por permitirme realizar análisis en el Instituto de Geología, pero sobre todo por su apoyo y comprensión en todo momento para poder comprender las cuestiones más importantes de las tobas volcánicas.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)** por brindarme el apoyo por medio de una beca institucional para realizar los estudios en la maestría de Metalurgia e Ingeniería de materiales en la Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

A **mi familia, mi papá, mi hermana, a mi mamá en el cielo y mi pareja**, por siempre apoyarme y no dejarme rendirme en ninguna dificultad de la vida.

## **ÍNDICE DE CONTENIDO**

|   |    |
|---|----|
| ÍNDICE DE FIGURAS .....   | 9  |
| ÍNDICE DE TABLAS .....  | 12 |
| LISTADO DE ACRÓNIMOS .....  | 12 |
| RESUMEN.....  | 13 |
| ABSTRACT .....  | 14 |
| INTRODUCCIÓN .....  | 15 |
| JUSTIFICACIÓN .....   | 16 |
| HIPÓTESIS.....  | 17 |
| OBJETIVOS. ....   | 18 |
| <br>  |    |
| CAPÍTULO 1. ASPECTOS GENERALES DE LOS MATERIALES PÉTREOS Y SU<br>DETERIORO. ....                                  | 19 |
| 1.1 TOBAS VOLCÁNICAS DE SAN LUIS POTOSÍ Y SU CLASIFICACIÓN.....   | 20 |
| 1.2 FACTORES Y AGENTES DE DETERIORO DE LAS TOBAS VOLCÁNICAS.....  | 22 |
| 1.2.1 Agentes físicos .....   | 22 |
| 1.2.2 Agentes químicos .....  | 22 |
| 1.2.3 Agentes biológicos .....  | 23 |
| 1.3 MECANISMOS DE ALTERACIÓN DE LAS TOBAS VOLCÁNICAS.....   | 25 |
| 1.3.1 Mecanismos físicos: .....   | 25 |
| 1.3.2 Mecanismos químicos:.....   | 26 |
| 1.3.3 Mecanismos biológicos:.....   | 27 |
| 1.4 DETERIOROS PRODUCIDOS EN LAS TOBAS VOLCÁNICAS.....  | 27 |
| <br>  |    |
| CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES DE LA CONSOLIDACIÓN EN MATERIALES PÉTREOS..  | 30 |
| 2.1 LA CONSOLIDACIÓN Y CLASIFICACIÓN DE CONSOLIDANTES .....   | 31 |
| 2.2 PROCESO DE SOL-GEL DE LOS ALCOXISILANOS. ....   | 35 |
| 2.3 ALCOXISILANOS Y POLISILOXANOS COMO USO DE CONSOLIDANTES. ....   | 37 |
| 2.3.1 Antecedentes de investigación de alcoxisilanos y polisiloxanos como consolidantes .....                     | 38 |
| 2.4 USO DE NANOPARTÍCULAS COMO ADITIVO EN CONSOLIDANTES. ....   | 39 |
| 2.4.1 Antecedentes de investigación del uso de nanopartículas de sílice como aditivos para<br>consolidantes ..... | 40 |

|   |    |
|---|----|
| CAPÍTULO 3: MATERIALES Y TÉCNICAS APLICADAS EN LA ELABORACIÓN DE CONSOLIDANTES PARA TOBAS VOLCÁNICAS. ....                            | 41 |
| 3.1 SELECCIÓN DE ESPÉCIMEN DE TOBA .....  | 44 |
| 3.1.1 Preparación de probetas de toba volcánica.....  | 44 |
| 3.2 CARACTERIZACIÓN DE TOBAS VOLCÁNICAS .....   | 45 |
| 3.2.1 Difracción de rayos X .....   | 45 |
| 3.2.2 Microscopía electrónica de barrido y de luz polarizada .....  | 46 |
| 3.2.3 Análisis de absorción, densidad y porosidad de tobas .....  | 47 |
| 3.2.4 Prueba de resistencia a la compresión uniaxial para las tobas volcánicas.....   | 48 |
| 3.2.5 Resistencia al deterioro por sales para las tobas volcánicas .....  | 49 |
| 3.2.6 Colorimetría .....  | 51 |
| 3.3 ELABORACIÓN DE CONSOLIDANTES .....  | 53 |
| 3.3.1 Obtención de nanopartículas de sílice para el consolidante NANO-TS.....   | 54 |
| 3.3.2 Elaboración de solución consolidante formulada con tetraetilortosilicato de etilo y nanopartículas de sílice (NANO-TS). ....    | 57 |
| 3.3.3 Elaboración de solución consolidante híbrida formulada con tetraetilortosilicato de etilo y Polidimetilsiloxano (PDMS-TS). .... | 59 |
| 3.4 CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE .....   | 62 |
| 3.5 CARACTERIZACIÓN DE SOLUCIONES CONSOLIDANTES .....   | 62 |
| 3.6 PROCESO DE DEGRADACIÓN DE PROBETAS.....   | 63 |
| 3.6.1 Simulación de cristalización de sales en probetas.....  | 63 |
| .....   | 64 |
| 3.6.2 Ciclos de desalación .....  | 64 |
| 3.7 CONSOLIDACIÓN DE PROBETAS POR INMERSIÓN .....   | 65 |
| <br>  |    |
| CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN DEL EFECTO DE LOS CONSOLIDANTES EN PROBETAS DE TOBA VOLCÁNICA DEGRADADAS QUÍMICAMENTE. ....        | 68 |
| 4.1 CARACTERIZACIÓN DE TOBAS VOLCÁNICAS .....   | 69 |
| 4.1.1 Composición química e identificación de fases cristalinas .....   | 69 |
| 4.1.2 Morfología de la toba volcánica.....  | 74 |
| 4.1.3 Densidad, porosidad y absorción de humedad .....  | 78 |
| 4.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS Y DE LAS SOLUCIONES CONSOLIDANTES .....   | 79 |
| 4.2.1 Morfología y composición química de las nanopartículas de sílice.....   | 79 |
| 4.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS CONSOLIDANTES FORMULADOS .....   | 82 |
| 4.3.1 Tiempo de secado de geles y evaluación visual de la fragmentación .....   | 82 |

|  |     |
|--|-----|
| 4.4 EFICACIA CONSOLIDANTE DE LOS GELES FORMULADOS .....  | 85  |
| 4.4.1 Evaluación del proceso de consolidación.....   | 85  |
| 4.4.2 Nivel de penetración del consolidante en probetas de toba.....                                       | 87  |
| 4.4.3 Evaluación morfológica de las tobas por microscopio electrónico de barrido.....                      | 90  |
| 4.4.4 Resistencia a la compresión uniaxial.....  | 94  |
| 4.4.5 Resistencia al deterioro por sales de sulfatos .....   | 98  |
| 4.4.6 Evaluación de variación cromática de probetas de toba volcánica con tratamiento<br>consolidante..... | 103 |
| CONCLUSIONES .....   | 107 |
| REFERENCIAS .....  | 108 |



## **ÍNDICE DE FIGURAS**

|  |           |
|--|-----------|
| <i>Figura 1. Pared norte del templo del Carmen donde se muestran las 5 diferentes canteras en su construcción. Obtenida de "El rescate del patrimonio cultural pétreo de San Luis Potosí" por López Doncel, 2015.....</i>  | <i>21</i> |
| <i>Figura 2. De izquierda a derecha: Torre y fachada de la Iglesia de San Agustín, fachada de la Iglesia del Carmen, fuente en la Iglesia del Santuario y Caja del agua. Obtenida de "Science and art: a future for stone" por López Doncel, et al., 2016.....</i> | <i>21</i> |
| <i>Figura 3. Flujograma de la metodología enfocada en la caracterización de muestras empleada en esta tesis.....</i>   | <i>42</i> |
| <i>Figura 4. Flujograma de la metodología enfocada en la elaboración de consolidantes y resultados de consolidación.....</i>   | <i>43</i> |
| <i>Figura 5. Probetas de los dos tipos de toba volcánica empleadas en la investigación.....</i>  | <i>44</i> |
| <i>Figura 6. Microscopio electrónico de barrido Marca Jeol, Modelo JSM-6610LV.....</i>   | <i>46</i> |
| <i>Figura 7. Microscopio de luz polarizada Leica DMLP.....</i>   | <i>46</i> |
| <i>Figura 8. Probetas en inmersión en agua hirviendo para determinar la porosidad.....</i>   | <i>47</i> |
| <i>Figura 9. Prueba de compresión para probeta de toba blanca.....</i>   | <i>48</i> |
| <i>Figura 10. Imagen del pre tratamiento térmico de las muestras antes del proceso de inducción de sales.....</i>  | <i>50</i> |
| <i>Figura 11. Muestras en inmersión en la solución de sulfato de sodio decahidratado.....</i>  | <i>50</i> |
| <i>Figura 12. Montaje empleado para la preparación de la síntesis de nanopartículas de sílice.....</i>   | <i>55</i> |
| <i>Figura 13. Goteo por pipeta del agua destilada y el hidróxido de amonio para generar la hidrólisis de la síntesis de nanopartículas de sílice.....</i>  | <i>56</i> |
| <i>Figura 14. Solución de nanopartículas de sílice aún con residuos.....</i>   | <i>56</i> |
| <i>Figura 15. Solución después del tratamiento térmico "Nano SiO<sub>2</sub>".....</i>   | <i>56</i> |
| <i>Figura 16. Goteo de nanopartículas de sílice a la formulación del consolidante NANO-TS.....</i>   | <i>58</i> |
| <i>Figura 17. Aspecto físico del consolidante NANO-TS.....</i>   | <i>58</i> |
| <i>Figura 18. Goteo del aditivo PDMS a la formulación del consolidante PDMS-TS.....</i>  | <i>60</i> |
| <i>Figura 19. Aspecto físico del consolidante PDMS-TS.....</i>   | <i>61</i> |
| <i>Figura 20. Muestras en inmersión de sulfato de sodio decahidratado.....</i>   | <i>64</i> |
| <i>Figura 21. Muestra toba blanca en inmersión en el consolidante PDMS-TS.....</i>   | <i>65</i> |
| <i>Figura 22. Probetas colocadas en recipientes desechables para su consolidación por inmersión.....</i>   | <i>66</i> |

|   |    |
|---|----|
| <i>Figura 23. Probetas posteriores a la consolidación empaquetadas herméticamente</i> .....   | 67 |
| <i>Figura 24. Espectro EDS de la muestra de toba blanca</i> .....   | 69 |
| <i>Figura 25. Espectro EDS de la muestra de toba café</i> .....   | 70 |
| <i>Figura 26. Difractograma de rayos X de la muestra de toba café</i> .....   | 71 |
| <i>Figura 27. Difractograma de rayos X de muestra de toba blanca</i> .....  | 72 |
| <i>Figura 28. Petrografía de toba café vista con luz natural</i> .....  | 74 |
| <i>Figura 29. Petrografía de toba café vista con luz polarizada</i> .....   | 75 |
| <i>Figura 30. Petrografía de toba blanca vista con luz natural</i> .....  | 76 |
| <i>Figura 31. Petrografía de toba blanca vista con luz polarizada</i> .....   | 76 |
| <i>Figura 32. Imágenes de nanopartículas de sílice obtenidas por MEB mostradas a: a) 4300 X y b) 20,000 X</i> .....   | 79 |
| <i>Figura 33. Imagen de aglomeración de las nanopartículas de sílice con estructura cúbica</i> .....  | 80 |
| <i>Figura 34. Espectro de EDS de las nanopartículas de sílice obtenidas</i> .....   | 81 |
| <i>Figura 35 Alcoholes y xerogeles formados A) Consolidante PDMS-TS 5 días después de secado. B) Consolidante PDMS-TS después de 5 horas en tratamiento térmico. C) Consolidante NANO-TS 3 días después del secado. D) Consolidante NANO-TS después de 5 horas en tratamiento térmico</i> ..... | 83 |
| <i>Figura 36 a) Consolidante NANO-TS. b) Consolidante NANO-SILICA obtenido por Ksinopolou (2016). Fragmentación de ambos consolidantes después de 5 horas en el horno a 80°C</i> .....  | 84 |
| <i>Figura 37. Mililitros absorbidos de consolidantes empleados durante el proceso de consolidación de toba blanca y café</i> .....  | 85 |
| <i>Figura 38. Nivel de penetración del consolidante PDMS-TS. a) toba blanca. b) toba café</i> .....   | 87 |
| <i>Figura 39. Capa superficial provocada en la cara superior de las probetas consolidadas con NANO-TS. A) toba blanca. B) toba café</i> .....   | 88 |
| <i>Figura 40. Probetas sin y con tratamiento. a) Probetas de control sin tratamiento. b) Probetas consolidadas por NANO-TS. c) Probetas consolidadas por PDMS-TS</i> .....  | 89 |
| <i>Figura 41. Imágenes por el MEB de toba café. a) Muestra de control b) muestra degradada c) acercamiento de la imagen al estrato pétreo con sales de sulfato de sodio d) muestra consolidada con NANO-TS y e) muestra consolidada con PDMS-TS</i> .....                                       | 90 |
| <i>Figura 42. Espectro EDS de la muestra de toba con sales de sulfato de sodio</i> .....  | 91 |

|   |            |
|---|------------|
| <i>Figura 43. Imágenes por el MEB de toba blanca. a) Muestra de control b) muestra degradada c) acercamiento de la imagen b al estrato pétreo con sales de sulfato de sodio, d) muestra consolidada con NANO-TS y e) muestra consolidada con PDMS-TS.....</i> | <i>92</i>  |
| <i>Figura 44. A) Probeta de toba café en la maquina universal para la prueba de compresión uniaxial.<br/>B) Probeta de toba blanca en la maquina universal para la prueba de compresión uniaxial.....</i>   | <i>94</i>  |
| <i>Figura 45. Resistencia a la compresión uniaxial de probetas de control, degradadas y consolidadas.....</i>   | <i>97</i>  |
| <i>Figura 46. Cantidad de ciclos de sales resistidos por las tobas blanca y café.....</i>   | <i>98</i>  |
| <i>Figura 47. Imagen de las muestras después de 5 ciclos por la cantera blanca y 5 ciclos de la café.....</i>   | <i>99</i>  |
| <i>Figura 48. Cantidad de ciclos resistidos por probetas de control vs. probetas consolidadas.....</i>  | <i>100</i> |

## **ÍNDICE DE TABLAS**

|   |     |
|---|-----|
| <i>Tabla 1 Especificación para parámetros <math>\Delta L^*</math>, <math>\Delta a^*</math> y <math>\Delta b^*</math>.....</i>         | 51  |
| <i>Tabla 2. Relación porcentual de reactivos empleados en el consolidante A.....</i>  | 56  |
| <i>Tabla 3. Relación porcentual de reactivos en la formulación del consolidante B.....</i>  | 58  |
| <i>Tabla 4. Porcentaje en peso de elementos encontrados por EDS en muestras de toba blanca y café.....</i>                            | 69  |
| <i>Tabla 5. Resultados obtenidos en prueba de absorción de humedad, densidad y porosidad de tobas. ....</i>                           | 77  |
| <i>Tabla 6. Porcentaje de absorción del consolidante por cada probeta de toba volcánica.....</i>                                      | 85  |
| <i>Tabla 7. Resistencia promedio a la compresión uniaxial de la toba blanca y toba café.....</i>                                      | 93  |
| <i>Tabla 8. Resultados obtenidos de la resistencia a la compresión de la toba blanca y café previamente deterioradas.....</i>         | 94  |
| <i>Tabla 9. Resistencia promedio a la compresión de las probetas blancas consolidadas.....</i>  | 94  |
| <i>Tabla 10. Resistencia promedio a la compresión de las probetas cafés consolidadas.....</i>   | 95  |
| <i>Tabla 11. Valores obtenidos de <math>\Delta a^*</math> y <math>\Delta b^*</math> de las 4 probetas tratadas.....</i>               | 102 |
| <i>Tabla 12. Resultados obtenidos por <math>\Delta L^*</math> para conocer nivel de luminiscencia de las 4 probetas tratadas.....</i> | 103 |
| <i>Tabla 13. Resultado obtenido de <math>\Delta E^*</math> para conocer la variación total de color de las muestras tratadas.....</i> | 104 |

## **LISTADO DE ACRÓNIMOS**

ALCOGEL: Gel obtenido a temperatura ambiente

DBTL: Dilaurato de dibutil estaño

EDS: Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva

INAH: Instituto Nacional de Antropología e Historia

NANO-TS: Consolidante con nanopartículas de sílice en su composición

PDMS: Polidimetil siloxano

PDMS-TS: Consolidante con polidimetil siloxano en su composición

TEOS: Tetraetilortosilicato

XEROGEL: Gel obtenido a temperatura entre 80° y 100° C



## **RESUMEN**

El deterioro generado por factores intrínsecos y extrínsecos en las canteras que se encuentran presentes en monumentos históricos de todo el país, es un problema que requiere de procesos de consolidación que ayuden a devolver la cohesión perdida en el material pétreo. Esta investigación propone el uso de dos consolidantes a base de alcoxisilanos, uno reforzado con 1.5% de nanopartículas de sílice (NANO-TS) y otro mezclado con 20% de polidimetil siloxano (PDMS-TS). Las nanopartículas de sílice fueron sintetizadas mediante el método de Stober (modificado). Se utilizaron dos tobas volcánicas provenientes del estado de San Luis Potosí las cuales fueron degradadas de manera artificial en el laboratorio mediante envejecimiento acelerado por sales de sulfato de sodio. Las tobas ya degradadas fueron evaluadas antes y después de aplicarles los consolidantes formulados, mediante ensayos como la resistencia a la compresión uniaxial, nivel de absorción, densidad y porosidad, variación cromática, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

Fue posible obtener nanopartículas de sílice de tamaños aproximados a 200 nm. El consolidante que mejor desempeño mostró fue el PDMS-TS presentando incrementos de hasta un 50% en la resistencia a la compresión uniaxial en ambas tobas después de ser consolidadas. Por otro lado, el consolidante NANO-TS logró devolver hasta un 40% en la resistencia a la compresión uniaxial de la toba café y aumentando al doble la resistencia a sales en ambas tobas. Sin embargo, este consolidante también generó un cambio cromático perceptible en ambas tobas consolidadas. La toba café resultó ser la menos porosa mostrando un mejor comportamiento frente al proceso de consolidación con ambas soluciones consolidantes.

## **ABSTRACT**

The deterioration generated by intrinsic and extrinsic factors in the quarries that are present in historical monuments throughout the country, is a problem that requires consolidation processes that help restore the lost cohesion in the stone material. This research proposes the use of two alkoxy silane-based consolidants, one reinforced with 1.5% silica nanoparticles (NANO-TS) and the other mixed with 20% polydimethyl siloxane (PDMS-TS). Silica nanoparticles were synthesized by the Stober method (modified). Two volcanic tuffs from the city of San Luis Potosí were used, which were artificially degraded in the laboratory by accelerated aging by sodium sulfate salts. The already degraded tuffs were evaluated before and after applying the formulated consolidants, through tests such as uniaxial compressive strength, absorption level, density and porosity, chromatic variation, X-ray diffraction and scanning electron microscopy.

It was possible to obtain silica nanoparticles with sizes approximately 200 nm. The consolidant that showed the best performance was the PDMS-TS, showing increases of up to 50% in the uniaxial compressive strength in both tuffs after being consolidated. On the other hand, the NANO-TS consolidant was able to restore up to 40% in the uniaxial compressive strength of the brown tuff and double the resistance to salts in both tuffs. However, it also generated a perceptible chromatic change in both consolidated tuffs. The brown tuff turned out to be the least porous, showing better behavior against the consolidation process with both consolidating solutions.

## **INTRODUCCIÓN**

La consolidación del material pétreo en el ámbito de la restauración del patrimonio cultural ha sido investigada desde muchos años con el fin de lograr una penetración uniforme que permita devolver la cohesión interna en el material poroso, evitando así la disgregación del sustrato, hasta su pérdida total.

El proceso denominado como consolidación es un procedimiento realizado para resolver problemáticas tales como la disgregación, pulverulencias o la pérdida de cohesión de un bien cultural, su metodología consiste en la aplicación de productos químicos buscando una penetración uniforme y la adhesión entre la zona alterada y la sana para así regresar, en la medida de lo posible, la estabilidad estructural y la resistencia al material que ha sido alterado por las diversas fuentes de deterioro (Laborde et al., 2013).

Los procesos resultantes de la interacción entre agentes extrínsecos e intrínsecos derivan en mecanismos de degradación como disolución, precipitación, recristalización, hidrólisis, etc., que implican cambios mineralógicos y texturales de los materiales, y una pérdida física de material y por tanto del valor histórico y cultural de los elementos patrimoniales. Para remediar este hecho, se utilizan productos consolidantes, cuya misión es la de restablecer la cohesión perdida. Los productos que se han venido utilizando hasta la fecha han sido de naturaleza tanto orgánica (bien naturales o sintéticos), como inorgánica o mixtos (órgano-minerales).

La eficacia de dichos productos depende de las características del sustrato sobre los que se aplique, de las propiedades del producto en sí, de la compatibilidad producto-sustrato, y de las técnicas, métodos y condiciones de aplicación, entre otras variables. A pesar de contar con suficiente información sobre los distintos consolidantes empleados para el material pétreo, la poca penetración que estos materiales otorgan sigue siendo uno de los retos a resolver.

La investigación presente, se conforma por cuatro capítulos donde se desarrolla el trabajo de investigación sobre dos tobas volcánicas representativas de la familia *cantera ignimbrita* de la ciudad de San Luis Potosí y su proceso de consolidación; dicho proceso se llevó a cabo gracias a la formulación de dos soluciones consolidantes formuladas a base de alcoxisilanos, uno reforzado con nanopartículas de sílice y otro reforzado con un polisiloxano. Por último, se muestran una serie de análisis y pruebas en cada una de las tobas volcánicas consolidadas para así, determinar la eficacia consolidante de cada una de las soluciones elaboradas.

## **JUSTIFICACIÓN**

Este estudio se considera relevante ya que en el área de materiales enfocado en la conservación y restauración de bienes pétreos todavía no se ha desarrollado un campo profesional para el diseño y la síntesis de materiales para tratamientos de conservación-restauración de bienes culturales pétreos, muchos de los productos usados en la intervención se producen en el extranjero (Estados Unidos y Europa) y, por lo tanto, tienen que importarse, más de las veces a un alto costo. Adicionalmente, muchos de los consolidantes importados no son pertinentes para nuestro país, ya que su desempeño corresponde a condiciones climáticas distintas de aquellas a las que se ve expuesto el patrimonio pétreo mexicano, y en muchos casos no es posible modificarlos para adaptarlos a las necesidades nacionales, ya que no se conoce su composición exacta.

Sin mencionar la escasa investigación que existe sobre materiales para tratamiento de conservación y restauración del material pétreo, aún no se cuentan con productos comerciales que tengan sustento científico para el correcto uso de dichos productos en el patrimonio pétreo mexicano. Misma razón por la que el Instituto Nacional de Antropología e Historia no permite abiertamente el uso de dichos productos, ya que aún siguen en estudios encaminados a probar su funcionalidad a largo plazo.

Por ello, continuar con el camino de la investigación presente representa una necesidad urgente dentro de la restauración de materiales pétreos, de modo que la problemática sea resuelta con base en un sustento científico demostrado.



## **HIPÓTESIS**

En base a la bibliografía consultada, se espera los alcoxisilanos adicionados con nanopartículas de sílice, favorecerán la consolidación de tobas volcánicas previamente degradadas, además, que la efectividad del alcoxisilano dependerá de las propiedades físicas y químicas de las tobas volcánicas estudiadas en este trabajo.

La adición de nanopartículas de sílice favorecerá la reacción de hidrólisis durante el proceso de polimerización, generando una estructura reticulada, lo que incrementará la cohesión del material pétreo a diferencia del uso de alcoxisilanos libres de nanopartículas de sílice.

## **OBJETIVOS.**

Objetivo general:

Evaluar el efecto consolidante de un alcoxilano adicionado con nanopartículas de sílice sobre dos tobas volcánicas previamente degradadas.

Objetivos específicos:

- Determinar la composición química de las dos tobas volcánicas para poder catalogarlas en base a esta composición y conocer si existe una diferenciación importante en cuanto a sus fases cristalinas.
- Elaborar dos consolidantes conformados por un alcoxilano y modificarlos agregando como aditivo nanopartículas de sílice y una silicona para comparar sus beneficios.
- Conocer las características microestructurales de cada toba volcánica para su caracterización como material a tratar.
- Conocer las propiedades físicas y químicas de las dos tobas volcánicas antes y después de ser consolidadas para demostrar así, la eficacia del efecto consolidante de las soluciones en base a un beneficio en las propiedades del material.
- Analizar la influencia de cada consolidante en función a las diferencias de cada tipo de toba empleada.

## **CAPÍTULO 1. ASPECTOS GENERALES DE LOS MATERIALES PÉTREOS Y SU DETERIORO.**

Para comenzar, en este primer capítulo se presentan las generalidades más importantes a explicar sobre los materiales pétreos, especificando sobre las tobas volcánicas y su uso como material representativo en las construcciones del centro histórico de la ciudad de San Luis Potosí, por último se presentan los agentes, mecanismos y deterioros más comunes presentes en los materiales pétreos y su fenomenología de interacción, es decir, la causa de origen del agente, el proceso que conlleva a la afectación y, por último, deterioro visible que altera al material pétreo.

## 1.1 TOBAS VOLCÁNICAS DE SAN LUIS POTOSÍ Y SU CLASIFICACIÓN

La roca volcánica de la formación cantera ha sido estudiada por muchos autores por su gran representación dentro del patrimonio arquitectónico y escultórico. Las principales edificaciones presentes en el centro histórico de la ciudad de San Luis Potosí se componen por la *ignimbrita cantera*, como elemento principal de construcción. El término ignimbrita cantera proviene de su composición mineralógica y de la similitud química que contienen las lavas riolíticas, estas presentan un alto contenido de cuarzo, y su composición es similar a la del granito. Este tipo de roca es de naturaleza ígnea extrusiva (volcánica) ya que se forma por enfriamiento y cristalización de magma en la superficie terrestre, dando lugar mayormente a agregados de silicatos. De acuerdo a su composición mineralógica se pueden clasificar en tobas basálticas, riolíticas, andesíticas, dacíticas, etc. (Huang, 2009).

En México, se cuenta con un gran número de edificaciones realizadas con ignimbrita cantera, siendo algunas de las más icónicas, las catedrales de ciudad de México, Guanajuato, Zacatecas etc., además de utilizarse desde la prehistoria en edificaciones como la pirámide de Quetzalcóatl, Chichen Itzá, el templo mayor, entre otros. También existen una gran cantidad de bienes culturales realizados con dicho material, desde esculturas prehistóricas hasta ornamentaciones para muchos inmuebles.

La ignimbrita cantera es una roca volcánica (riolítica) que los geólogos clasifican como ‘toba’. Las tobas son productos volcánicos explosivos y se les asocia con eventos geológicos muy similares a los que formaron la Sierra Madre Occidental. Estas rocas se depositaron en grandes cantidades después de ser expulsadas por fuertes explosiones de flujos piroclásticos, es por eso que se reconoce una roca compuesta de granos extremadamente finos que a simple vista es imposible detectar, una matriz, donde descansan algunos clastos o granos gruesos primordialmente de pómez (López-Doncel et al., 2015).

La ignimbrita cantera encontrada en el centro histórico de la ciudad de San Luis Potosí se clasificó de acuerdo a sus diferentes tonalidades, texturas y propiedades geológicas, dando como resultado 5 tobas distintas: rosa claro (dura), rosa oscura (suave), blanca, café y naranja (Fig. 1).





*Figura 1. Pared norte del templo del Carmen donde se muestran las 5 diferentes canteras en su construcción. Obtenida de "El rescate del patrimonio cultural pétreo de San Luis Potosí" por López Doncel, 2015.*

Estas 5 diferentes tobas volcánicas están presentes en los inmuebles más importantes del centro histórico de la ciudad, como lo es la Caja del agua, el Templo del Carmen, Catedral, San Agustín, El Santuario, etc. (Fig. 2)

Las tobas poseen un alto contenido de silicio, aluminio, fierro y magnesio, además presentan cuarzos con feldespatos ortoclásicos mayoritariamente, su acomodo en cuanto a sus clastos, su composición, impurezas y propiedades texturales y mecánicas son las que diferencian una toba de otra; mismas propiedades que proporcionan su resistencia al intemperismo y a su facilidad para deteriorarse por distintos factores (López Doncel et al., 2015).



*Figura 2. De izquierda a derecha: Torre y fachada de la Iglesia de San Agustín, fachada de la Iglesia del Carmen, fuente en la Iglesia del Santuario y Caja del agua. Obtenida de "Science and art: a future for stone" por López Doncel, et al., 2016.*

## 1.2 FACTORES Y AGENTES DE DETERIORO DE LAS TOBAS VOLCÁNICAS

La toba volcánica es atacada por distintos factores y agentes de deterioro, siendo uno de los más comunes el biodeterioro y la formación de sales (Garrido, 1979). En general, el deterioro de materiales pétreos va a depender de diversos factores, entre ellos:

- La composición y la estructura del propio material
- El proceso de extracción y manejo del mismo
- Su ubicación: ya sea interior o exterior, inclinación, orientación etc.
- Las condiciones ambientales a las que esté expuesto

Cuando se refiere a agentes de alteración que este tipo de material puede sufrir, se suelen clasificar de la siguiente manera (Valgañón, 2008):

### 1.2.1 Agentes físicos

Las alteraciones pueden ocurrir por efecto del aumento de volumen del agua que se encuentra en los constituyentes de la roca, o entre sus huecos, al pasar a hielo; por cambios bruscos de temperatura, cuando existen materiales con coeficientes de dilatación distintos, es decir, que dilatan a temperaturas diferentes, por acción del viento y las sustancias que éste transporta, cuando chocan contra algo, etc.

### 1.2.2 Agentes químicos

Las alteraciones provocadas por agentes químicos suelen tener mayor relevancia y pueden tratarse de fenómenos de disolución, oxidación-reducción, es decir, de pérdida o ganancia de electrones, respectivamente. En el caso de disoluciones, el daño es provocado por la acción de contaminantes atmosféricos, un gran ejemplo es el  $\text{SO}_2$ , el cual al transformarse en lluvia ácida, ataca sobre todo a rocas calcáreas y en menor grado a las silíceas, creando sustancias solubles que se desprenden de la piedra y terminan por crear eflorescencias en la superficie. También los gases sulfurosos pueden formar una costra dura e impermeable sobre las piedras calcáreas, la cual tiende a desprenderse causando graves daños (Lazzarini y Laurenzi, 1986).

### 1.2.3 Agentes biológicos

La implicación de los seres vivos en la degradación de la roca, y específicamente en tobas volcánicas, es un fenómeno fundamental en la formación del suelo; es cuando el daño se crea en las tobas utilizadas en edificaciones o creaciones por el hombre cuando pueden causar graves deterioros. Son muchos los seres vivos que afectan significativamente a este material, entre ellos se destacan los siguientes (Straulino, 2010):

- Bacterias: Proveedoras de daños de tipo químico en los materiales pétreos, con frecuencia es difícil saber si el resultado de una degradación ha intervenido o no un factor biológico. Estudios demuestran que, si existe la presencia de determinadas bacterias, se producen o acentúan alteraciones químicas como: cambios de color costras negras, exfoliación, laminación, etc. En general, suele haber una disminución del pH, por la adición de sustancias ácidas que las bacterias producen y consecuentemente pérdida del material pétreo.

- Algas y cianobacterias: Aunque son organismos distintos, debido a sus pocos requerimientos para subsistir, son los primeros pobladores de las rocas, ya que solo necesitan agua, luz y algunos compuestos inorgánicos para desarrollarse. Las cianobacterias tienen la facilidad de retener el agua gracias a su cubierta viscosa de distintos colores, lo que les permite vivir incluso en escasez de agua. Al cubrir gran superficie de la roca, estas pueden disolver sustancias de la piedra creando micro cavidades en el interior. Las algas se desarrollan comúnmente en superficie, en huecos o fisuras existentes, creando filas de escamas verdosas que se desprenden del sustrato, muchas de ellas liberan ácidos agresivos que disuelven principalmente los carbonatos, también producen una pátina que cambia de color dependiendo de la presencia de luz y humedad, generalmente son negras o grises cuando hay mucha luz y poca agua y, en caso contrario, se presentan en colores vivos. Al morir tanto las cianobacterias como las algas forman parte de la fuente de materia orgánica necesaria para el desarrollo de organismos heterótrofos, como ciertas bacterias, hongos, etc.

- Hongos: Se presentan comúnmente en condiciones de elevada humedad y temperatura, su acción suele identificarse por presencia de manchas superficiales debidas a la secreción de pigmentos por el hongo o al calor del mismo. La acción de los hongos en los materiales pétreos puede ser tanto física como química; cuando el hongo logra penetrar entre las fisuras de la roca puede llegar a causar pérdida de cohesión y desprendimiento del material. En otras ocasiones, la actividad metabólica del hongo produce sustancias ácidas que disminuyen el pH y disuelven minerales de la roca.

- Líquenes: Son organismos pioneros en el desarrollo sobre materiales pétreos, se conforman por la asociación entre un hongo y un alga o una cianobacteria. Los daños que provocan son muchas veces físicos, pues al igual que los hongos, van introduciéndose en oquedades de la roca hasta fragmentarla; también provocan daños químicos al excretar sustancias ácidas que producen la solubilización de componentes.

- Musgos y plantas vasculares: Los musgos aparecen frecuentemente cuando existe suficiente humedad, cerca de ambientes acuáticos. El daño es producido principalmente por sus rizoides que, además de introducirse en la estructura de la roca, facilita el paso del agua hacia el interior incrementando los efectos negativos de la misma. Al morir facilitan el desarrollo de otras plantas vasculares cuando se usan sus restos como fuente de materia orgánica. La presencia de plantas vasculares son la etapa final de sucesión de los agentes vegetales de biodeterioro. El ejemplo más común son las raíces de los árboles que crecen cerca de algunos muros o zonas subterráneas.

- Animales: Sin contar el deterioro antropogénico, se podría decir que son las aves quienes causan el mayor daño a los materiales pétreos. Estos animales causan el deterioro por efecto de sus excrementos que contienen sustancias ácidas que perjudican al material. Otros animales que también dañan este material son algunos insectos, arañas y moluscos, por ejemplo, los caracoles que llegan a hacer grandes perforaciones en la piedra. También es posible encontrar tobas volcánicas y otro tipo de rocas sumergidas en agua que pueden sufrir ataques por moluscos, crustáceos y erizos de mar, dejando oquedades profundas (Valgañón, 2008).

Recapitulando, los deterioros que puede sufrir este material pueden clasificarse con base en las modificaciones que provocan en el mismo. De tal manera es posible identificar las modificaciones superficiales debido a depósitos y materiales ajenos al material, o modificaciones químicas por el acumulo de algún componente que se ha cristalizado y disuelto causando eflorescencias o costras. En otras ocasiones pueden ocurrir daños más profundos como pequeñas erosiones hasta deformaciones, hinchamientos, roturas, disgregación y pérdida total del material.



### 1.3 MECANISMOS DE ALTERACIÓN DE LAS TOBAS VOLCÁNICAS

Como fue mencionado anteriormente, se cuenta con un gran número de agentes que pueden causar daños y alteraciones en el material pétreo. Para que un agente comience por realizar el proceso de deterioro, hasta terminar en lo que se conoce como un deterioro visible, debe ocurrir un mecanismo, es decir, un proceso que permite al agente deteriorar el material continuamente. Por ende, el proceso, entendido como un conjunto de fases sucesivas, desde el origen hasta que sucede la alteración se conoce como mecanismo de alteración (Prado-Campos, 2020).

A simple vista se puede apreciar el deterioro, pero no el mecanismo que la produce, este es deducido en base a una serie de hipótesis, aseveraciones y sobre un conocimiento profundo del material a tratar, normalmente estas hipótesis están acompañadas de pruebas analíticas que permiten identificar y validar tales argumentos. Es de gran importancia conocer el mecanismo por el que un material pétreo está siendo atacado, para así detener dicho proceso, antes de que este haya causado pérdidas parciales o incluso totales del material. Al igual que los agentes presentados en el capítulo anterior, se puede hablar de distintos tipos de mecanismos de alteración, como son los físicos, químicos o biológicos.

#### 1.3.1 Mecanismos físicos:

Se distingue un mecanismo físico al detectar un proceso que altera físicamente la materia, sin alterar la composición química; afectan aspectos como: la resistencia mecánica, la dureza, el brillo, el color, etc. Las principales acciones físicas pueden ser:

- Acciones violentas: comúnmente acciones vandálicas.
- Erosiones físicas: terminan en un desgaste superficial del material pétreo, debido a una fricción continua como lluvia o viento.
- Vibraciones: movimientos vibratorios sísmicos naturales o artificiales.
- Intervenciones incorrectas: aplicaciones de color por policromías incompatibles con el sustrato pétreo, aplicación de patinas, etc.

### 1.3.2 Mecanismos químicos:

Los mecanismos químicos afectan directamente la composición de la roca, provocando cambios en su constitución, muchas veces irreversibles. En los mecanismos químicos siempre intervienen reacciones químicas desencadenadas por un agente. Frecuentemente el agente que provoca mecanismos químicos es el agua, considerada como el principal desencadenante de las reacciones químicas como la disolución, hidrólisis, redox, carbonatación, cristalización y precipitación de sales (Lazzarini y Laurenzi, 1986).

Algunas de las alteraciones más comunes dentro de las rocas son las costras negras y las incrustaciones; a continuación, se explican los mecanismos de alteración de dichas alteraciones:

Las costras negras se componen de yeso o sulfato cálcico dihidratado ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), se generan cuando el calcio de los pétreos reacciona con el ácido sulfúrico presente del ambiente contaminado. Primero sucede la sulfatación de carbonatos:  $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  se transforma en  $\text{CaSO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . El dióxido de carbono y el agua se evaporan. Posteriormente ocurre la hidratación de sulfatos: el sulfato cálcico anhidro  $\text{CaSO}_4$  en presencia de humedad se hidrata y se transforma en sulfato cálcico dihidratado insoluble ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (Prado-Campos, 2020).

Las incrustaciones, por otro lado, se crean cuando ocurre una carbonatación en los conglomerantes calizos, inicia con la transformación del  $\text{CO}_2$ , al entrar en contacto con el agua, se disuelve y se transforma en ácido carbónico. Este compuesto resulta bastante ácido y favorece la hidrólisis del carbonato, por último, este reacciona con el carbonato cálcico y lo solubiliza. Si ocurren cambios de temperatura o presión o bien aumenta la cantidad de dióxido de carbono, se produce la precipitación del carbonato cálcico en superficie, lo que genera una incrustación blanca insoluble.

Resumiendo, la primera etapa consta de la asociación de  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  transformándose en  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , posteriormente, el  $\text{CaCO}_3$  reacciona con el  $\text{H}_2\text{CO}_3$  que es soluble en agua; por último, al aumentar temperatura y disminuye la presión, precipita el  $\text{CaCO}_3$  formándose la incrustación y se evapora el  $\text{H}_2\text{O}$  (Reyes et al., 2009).

### 1.3.3 Mecanismos biológicos:

Los mecanismos biológicos afectan a la materia pétreo y pueden modificar su forma físicamente y/o químicamente. Los principales procesos biofísicos se traducen en rupturas y disgregaciones; estos procesos son causados básicamente por la expansión de productos biológicos, como son raíces e hifas que generan ciertas alteraciones como el picado, fisuras, grietas, fracturas, ampollas, hinchamientos, etc. Los procesos bioquímicos están fuertemente relacionados con el metabolismo de los seres vivos colonizadores de la piedra. Son responsables de producir ácidos, oxidar compuestos con hierro, o formar yeso en el caso de las bacterias (Alonso et al., 2013).

## 1.4 DETERIOROS PRODUCIDOS EN LAS TOBAS VOLCÁNICAS

Los deterioros o alteraciones son evidencia macroscópica o microscópica de una transformación de la piedra, provocada por, factores extrínsecos o intrínsecos, mediante mecanismos de deterioro físicos químicos o biológicos; también son denominados daños (Alonso et al., 2013).

Se ha establecido una catalogación de deterioros para identificarlos correctamente, la cual se agrupa en 5 grupos, siguiendo la estructura y definiciones establecida por ICOMOS-ISCS (2011):

1. Rotura sin pérdida de materia
2. Deformación
3. Pérdida de materia
4. Aporte de materia
5. Cambios cromáticos

1. Rotura sin pérdida de materia.

Se presenta como una abertura o separación sin mostrar una pérdida o pérdida significativa del material. Ejemplos comunes son las grietas, fisuras, fracturas, craquelados, etc.

2. Deformación.

Modificación física de la forma original de la piedra, se pueden mostrar como torsiones, alabeos o pandeos. Normalmente se presenta sobre superficies delgadas como láminas, placas, lozas, etc.

### 3. Pérdida de materia.

Estas son clasificadas en base a la materia perdida, por el mecanismo de alteración (erosión o disolución) o por el tipo de desprendimiento.

Si se clasifica por el tipo de materia perdida, se le conoce como faltante o laguna a los deterioros que explican la pérdida de un elemento; cuando se habla del tipo de desprendimiento existen distintas alteraciones conocidas, por ejemplo:

- Delaminación: desprendimiento físico de una o varias capas de la piedra en base a la dirección de estratificación.
- Exfoliación: muy parecido a la delaminación, en este caso las láminas son extremadamente delgadas, aproximadamente de 1 mm.
- Descamación: desprendimiento en forma de escamas relativamente grandes
- Fragmentación: rotura irregular, puntual e íntegra de la piedra.
- Disyunción: despellejamiento de capas del revestimiento.
- Ampollas: prominencias semiesféricas que contienen aire, no tienen relación con la estructura de la misma piedra.

### 4. Aporte de materia.

Conformaciones de material ajeno o perteneciente a la misma composición del material pétreo, de diferente grosor y con diferentes tipos de adherencias. Pueden tratarse de depósitos superficiales como concreciones de tierra o polvo, depósitos biológicos como excreciones de animales o por vegetación, costras como las incrustaciones o costras negras generadas por el cambio químico producido por contaminantes, eflorescencias, subeflorescencias y criptoeflorescencias originadas por la cristalización de sales

### 5. Cambios cromáticos

Estas alteraciones tienen relación con los cambios cromáticos producidos comúnmente en la superficie de las rocas. Se le conoce como alteración cromática aquellas que afectan exclusivamente el color y que no guarda relación con otra alteración importante (Reyes et al., 2009), por ejemplo:

**Rubefacción:** Coloración cromática que se aprecia como un enrojecimiento en la superficie de la piedra. Normalmente se presenta cuando minerales con contenido de hierro se oxidan al estar en contacto con altas temperaturas.

**Amarilleo:** modificación que se percibe como un amarillamiento sobre superficies pétreas blanquecinas. Esta es una alteración común en mármoles que sufrieron una limpieza química invasiva.

**Decoloración:** se produce esta alteración cromática al tener un decrecimiento cromático, comúnmente provocado por la pérdida de minerales por lixiviación.

**Manchas de humedad:** manchas oscuras o negras provocadas por la presencia de humedad en la piedra.

**Tintado:** pigmentación en la superficie de la piedra generado por factores externos, destacan las manchas verdes producidas por el contacto de un material elaborado con cobre, o manchas rojas por el contacto con la herrumbre.

**Moteado:** modificaciones cromáticas generadas por la presencia de un ataque biológico.

## **CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES DE LA CONSOLIDACIÓN EN MATERIALES PÉTREOS.**

El siguiente capítulo, presenta los antecedentes más representativos a conocer sobre los consolidantes investigados anteriormente, así como los más utilizados en el área de la conservación y restauración del material pétreo; Se muestra el uso de los alcoxisilanos en específico, así como el proceso de sol-gel que involucran a los alcoxisilanos para desarrollar un gel consolidante.

## 2.1 LA CONSOLIDACIÓN Y CLASIFICACIÓN DE CONSOLIDANTES

Se le conoce como método de consolidación al proceso de inducir un líquido consolidante para crear enlaces químicos entre el mismo compuesto y el material pétreo a consolidar, generando así una mayor cohesión entre zonas dañadas y aquellas que no lo están. Por lo tanto, el objetivo de la consolidación es mejorar las características mecánicas de un material, y disminuir su porosidad a un nivel considerable, de modo que los agentes que pueden penetrar en el material y provocar su deterioro, ataquen en menor medida. Por ende, la consolidación ralentiza el proceso de deterioro del material (Del Hierro y Pérez, 2017).

La consolidación es considerada un proceso no reversible debido a la estructura porosa de los materiales pétreos, ya que estos se constituyen de una gran diversidad de micro y macro poros, revertir el proceso de inducir un líquido (consolidante) en el interior del material es prácticamente imposible.

El grado de éxito en la utilización de un consolidante depende de la profundidad de penetración del mismo en el material dañado, a su vez que depende de:

- La porosidad de la piedra
- Las características del material consolidante (acción química, peso molecular, viscosidad, etc.)
- El método de aplicación

Si la piedra presenta baja porosidad (menor a 15%) y si la parte dañada tiene pocos milímetros de espesor, basta que la sustancia consolidante alcance la parte sana penetrando menos de un centímetro. Si, por el contrario, la piedra tiene una porosidad mayor o el estrato dañado tiene una profundidad mayor, puede ser necesaria una penetración de varios centímetros (Prado-Campos, 2020). La aplicación del producto debe realizarse de manera que facilite la mayor penetración posible y que evite la formación de fuertes diferencias en la proporción de consolidante localizado en el interior del material tratado. Estas premisas están necesariamente condicionadas por las dimensiones del material a tratar y por su estado de conservación (Wheeler, 2005).

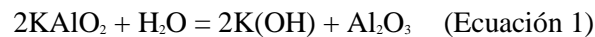
Entre los distintos métodos de consolidación existen tratamientos por aspersión, por medio de brochas, por inmersión con o sin vacío, por inyección, etc. El método idóneo para llevar a cabo una consolidación correcta dependerá completamente de las necesidades del material pétreo, desde sus características geológicas como su nivel de deterioro. La realización de la consolidación en la piedra puede efectuarse mediante distintos productos orgánicos e inorgánicos, las diferencias más grandes entre ambos grupos de consolidantes recaen en lo siguiente:

Los productos inorgánicos son más duraderos, poseen una mayor afinidad química con los sustratos pétreos y pueden reforzar fisuras en dimensiones pequeñas; los productos orgánicos por otro lado, tienen mejores propiedades de elasticidad, pueden sellar espacios mayores, presentan buena hidrorepelencia. Ambos tipos tienden a tener problemas en el nivel de penetración, ya que los consolidantes inorgánicos tienden a provocar la reacción desde el momento en que tiene contacto con la piedra, impidiendo que llegue hasta el interior y reaccione correctamente. De igual manera los consolidantes orgánicos normalmente tienen un peso molecular y una viscosidad más alta, impidiendo llegar a los microporos de la piedra.

#### Consolidantes inorgánicos:

En general, la acción de los consolidantes inorgánicos es debida a la precipitación de un material sólido en el sistema capilar que cementa los minerales y granos de la roca, esto debido a una reacción química entre los constituyentes minerales del material pétreo (granos minerales y/o matriz) y el material consolidante. Por ejemplo, el aluminato de potasio:

El aluminato de potasio se hidroliza produciendo hidróxido de potasio (KOH) y alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ):



La alúmina forma enlaces con la superficie de los cristales minerales, siendo un compuesto escasamente soluble y poco reactivo. Sin embargo, la formación de hidróxido de potasio como producto de reacción puede ser contraproducente ya que pueden formarse sales solubles e higroscópicas, tales como carbonatos de potasio y ulteriormente sulfatos de potasio (Zoghلامي y Gómez-Gras, 2004).

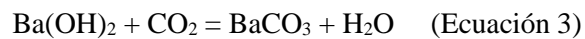
Otro compuesto estudiado ha sido el hidróxido de calcio, este producto da lugar a carbonato de calcio, que es moderadamente soluble en agua y precipita en el sistema poroso generando un cemento cálcico. Es un método bastante utilizado, ya que es uno de los sistemas más conocidos dentro de la consolidación, sin embargo, su escasa tasa de penetración y su funcionalidad exclusiva a rocas calcáreas o con cementos carbonatados limitan el uso de este compuesto. La reacción provocada se asemeja a los procesos naturales de precipitación de cemento o matriz carbonatados. Esencialmente se basa en la aplicación de agua de cal sobre el material pétreo, cristalizando el carbonato por carbonatación del hidróxido cálcico:





El CO<sub>2</sub> se encuentra disuelto en la solución, o procede de la atmósfera. Por tanto, el proceso puede acompañarse de la aplicación de CO<sub>2</sub> a la lechada de cal para favorecer la carbonatación, que es un proceso lento (Fernández, 2015).

Otro ejemplo fue el hidróxido de bario, este se basa en la reacción del hidróxido de bario con el dióxido de carbono para formar carbonato de bario, que presenta una solubilidad muy baja en agua. De forma simplificada:



El efecto consolidante se realiza por la facilidad de sustitución del bario por el calcio en la estructura del carbonato dada la similitud de radios iónicos. De esta manera, el carbonato de bario precipitado sobre un grano de calcita será mixto, y el precipitado en el centro del poro o capilar será puro (BaCO<sub>3</sub>). Esto supone una transición beneficiosa de características físico-químicas entre los granos de calcita y el cemento de carbonato de bario (Ibidem, 2015).

Consolidantes orgánicos:

Todos los consolidantes orgánicos son polímeros sintéticos, obteniéndose sus moléculas a partir de la unión de moléculas más pequeñas de monómeros. Los monómeros de partida pueden tener la misma fórmula, denominados como homopolímeros o pueden ser diversos llamándose copolímeros, que están constituidos por dos o tres monómeros distintos, estos polímeros pueden tener una estructura lineal o reticular tridimensional. Las cadenas lineales constan de al menos algunos cientos de átomos de carbono unidos entre sí y al mismo tiempo ligados a otros átomos de oxígeno, hidrogeno, etc. A intervalos regulares, algunos átomos de carbono son sustituidos por otros átomos de otros elementos como oxigeno o nitrógeno, y a veces la cadena puede tener ramificaciones. Al solidificar, estas moléculas presentan un estado desordenado en el consolidante, o sólo parcialmente ordenado, manteniéndose las uniones por enlaces débiles de tipo electroestático (Domínguez, 2017).

En los polímeros con estructura reticular, las moléculas están constituidas por cadenas simples de átomos de carbono más o menos ramificadas, pero cada cadena está unida a otras a través de enlaces primarios muy fuertes, formándose la estructura tridimensional. (Rodríguez-Gordillo et al., 2000).

- Resinas acrílicas:

Son resinas termoplásticas obtenidas a partir de la polimerización del ácido acrílico, del ácido metacrílico y de sus derivados. Las características de estos polímeros dependen del tipo de monómero y del peso molecular del polímero. La mayoría de las resinas acrílicas son solubles en solventes orgánicos, y tienen buena resistencia al envejecimiento en general, a los agentes químicos y a la luz en particular. El poder adhesivo es bueno, aunque al ser polímeros termoplásticos no son resinas estructurales. Entre las resinas acrílicas más utilizadas se encuentran el Paraloid B72, un copolímero constituido por metilmetacrilato y etilmetacrilato y el Bedacryl 122X constituido por un polibutilmetacrilato.

- Resinas fluoradas:

Son polímeros de estructura lineal obtenidos por la polimerización de monómeros fluorados; cuando existe una alta proporción de flúor en el sistema, las resinas presentan una alta estabilidad química debido a fuerza entre los enlaces carbono-flúor. Si parte de los átomos de flúor son sustituidos por oxígeno se reduce su estabilidad química y aumenta su solubilidad, para ayudar con el problema de rigidez se ha estudiado la sustitución de átomos de flúor por cloro o hidrógeno, de este modo se demostró que se disminuye la rigidez del gel formado y se aumenta su elasticidad.

- Resinas epóxicas:

Son resinas termoestables obtenidas de reacciones entre monómeros con al menos dos grupos epóxicos y sustancias endurecedoras que contienen ya sea grupos amínicos o ácidos, estos reaccionan con los grupos epóxicos formando enlaces entrecruzados.

Generalmente, estas resinas tienen una gran resistencia química, su mayor cualidad ha sido una excelente resistencia mecánica y un gran poder de adhesión, sin embargo, no son resistentes a los efectos de la luz ultravioleta por lo que tienden a amarillear y pulverizarse ante la acción de la luz solar. Otro gran problema reportado en su investigación como consolidantes ha sido su poca penetración, debido a su alta viscosidad. En base a estas características estudiadas, se ha optado por emplear dichas resinas como adhesivo en morteros para fijar fracturas y cavidades, o como adhesivo para unir partes rotas. En particular, para este tipo de aplicaciones se ha desarrollado una resina epóxica parcialmente modificada por mezcla con una resina silicónica como el Rhodorsil 1330 C de la Rhône Poulenc (Morrison, 1998).

Consolidantes híbridos:

Se le conoce como consolidantes híbridos a aquellos productos formulados por sustancias orgánicas e inorgánicas; los productos híbridos más estudiados han sido los consolidantes organosilícicos, específicamente los alcoxisilanos o alcóxidos de silicio y polisiloxanos.

## 2.2 PROCESO DE SOL-GEL DE LOS ALCOXISILANOS.

El proceso de sol-gel se refiere a una solución-gelación y se basa en la reacción química que comienza con la formación de una solución coloidal para después obtener una red polimérica en fase líquida continua por medio de la gelificación (Bryans et al., 2000).

Las características físicas de esta red dependen del tamaño de las partículas y del grado de entrecruzamiento existente antes de la gelificación. Con la gelificación la viscosidad aumenta drásticamente y se obtiene un sólido que se ajusta al molde que lo contiene.

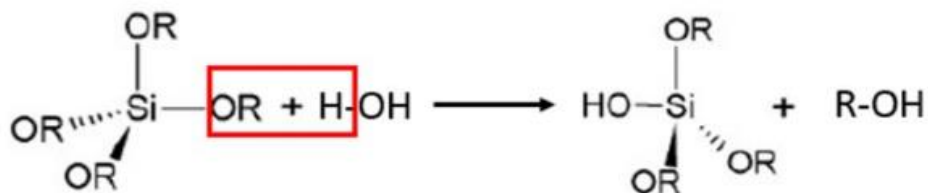
El proceso anterior consta de las siguientes etapas (Buckley y Greenblatt, 1994):

1. Hidrólisis
2. Polimerización por medio de condensación
3. Gelificación
4. Envejecimiento
5. Secado

En la primera etapa, se origina la primera reacción de hidrólisis produciendo Si-OH y como subproducto alcohol, consecutivamente ocurre la condensación de los grupos Si-OH para crear los enlaces siloxanos, teniendo como subproducto alcohol y agua.

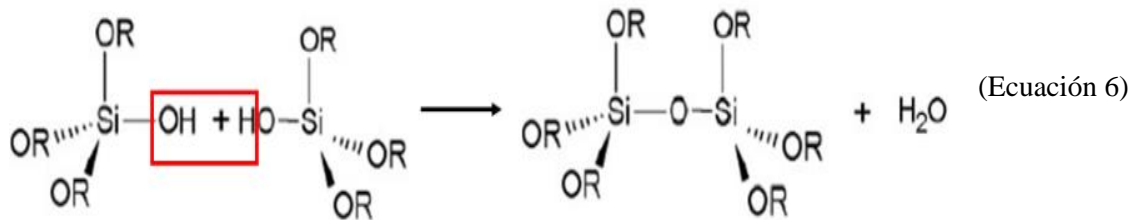
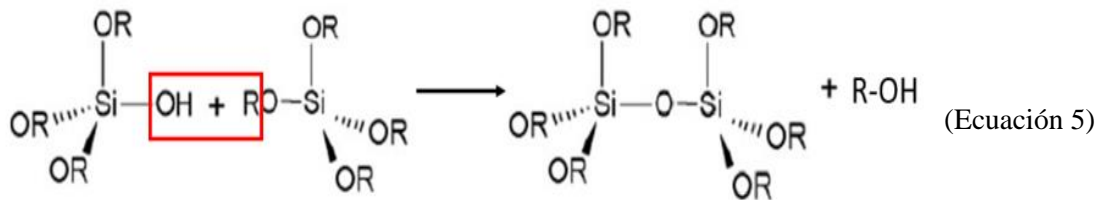
Al emplear el TEOS como pre polímero las reacciones concretas son las siguientes:

1. Hidrólisis de los grupos etoxi para formar los grupos silanoles.



(Ecuación 4)

2. Condensación de los grupos Si-OH que generan la red polimérica de sílice, formando enlaces siloxanos.



Las reacciones mostradas en la ecuación 5 y 6 se obtienen de oligómeros que crecen por colisión entre partículas presentes en el sol para formar la red polimérica de sílice Si-O-Si. Aquí el material formado comienza a responder de forma elástica cualquier esfuerzo, esta es la tercera etapa conocida como gelificación que comienza enseguida de comenzar la condensación (Ibidem, 1994).

La influencia de los grupos R (grupos alquilo) y OR (grupos alcoxi) en algunas propiedades fundamentales del proceso sol-gel, es la causa fundamental de que la lista de alcoxisilanos empleados en el campo de la conservación de material pétreo sea tan reducida. El gel creado en los poros del material pétreo se compone de una fase líquida continua, la red polimérica que encierra entre sus poros la fase líquida (alcohol y agua) en dimensiones coloidales (Flores, 2009).

Posterior a esta etapa, continúa la unión de unidades poliméricas y la estructura principal se expande, aquí es donde se vuelve más rígido, la siguiente etapa se le conoce como envejecimiento, donde ocurren cambios estructurales debido a la reducción de volumen del gel formado y una mejora de las propiedades mecánicas. La red polimérica se contrae expulsando los residuos de agua y alcohol del interior de los poros. Por último, la etapa de secado termina por evaporar por completo los subproductos a medida que el líquido se evapora, aumenta la rigidez de la red y ante las diferencias de presión capilar, el gel se contrae (Meléndez, 2017).

Generalmente, la presión capilar que conforma el gel es bastante elevada, por lo que reduce su volumen y termina fragmentándose. El gel obtenido es denominado como *xerogel*.

### 2.3 ALCOXISILANOS Y POLISILOXANOS COMO USO DE CONSOLIDANTES.

De los productos mencionados anteriormente, los alcoxisilanos han demostrado tener mayores ventajas en cuanto a la consolidación e hidrofugación. Estos productos son aplicados como soles, posteriormente polimerizan gracias al agua de los poros del material, como parte del típico proceso de sol-gel, el cual termina por generar redes poliméricas de sílice.

Hablando exclusivamente sobre las ventajas que los alcoxisilanos proporcionan a las rocas, se conoce: la baja viscosidad de dichas sustancias, la cual es beneficiosa en cuanto a la penetración que puede tener en la roca, se necesita de la mínima presencia de humedad del ambiente para que comience el proceso de hidrólisis espontáneamente en el interior. Por último, el polímero resultante es una red polimérica de enlaces Si-O-Si, similares a los enlaces existentes en los silicatos de la roca.

Fue Berzelius en 1824 quien sintetizó por primera vez tetraclorosilano,  $\text{SiCl}_4$ . Ebelman en 1846 y Ladenberg en 1874 sintetizaron nuevos compuestos de esta familia, tetraetoxisilano  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$  (TEOS) y metiltrietoxisilano  $\text{SiCH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$  (MTEOS). Aunque tuvieron que pasar casi cien años, antes de que estos compuestos empezaran a utilizarse como unidad fundamental y base de una nueva química, ya en 1861 Hoffmann sugirió la existencia de “éter silícico” una forma de (TEOS) en la fórmula utilizada para consolidar el parlamento de Londres (Del Hierro y Pérez, 2017).

De los alcoxisilanos conocidos, únicamente se han estudiado e implementado como principios activos el metiltrimetoxisilano (MTMOS), el metiltrietoxisilano (MTEOS) y el tetraetoxisilano (TEOS), esto debido a que los alcoxisilanos empleados deben formar redes tridimensionales en el proceso de polimerización y, por tanto, deben tener al menos tres grupos reactivos enlazados al átomo central de silicio. Estos líquidos no son tóxicos dadas sus bajas presiones de vapor e igualmente generan alcoholes no tóxicos durante el proceso de polimerización. Su reactividad frente al agua es moderada, si reaccionan demasiado rápido la capacidad de penetración del líquido en la piedra sería muy limitada. En la preparación de las fórmulas para utilizar como consolidantes se deben tener en cuenta otros factores como el disolvente a utilizar y el uso de catalizadores ácidos o básicos, ya que influirán de forma decisiva en las características finales de la sílice formada en los poros de la piedra (Wheeler, 2005).

En cuanto a los polisiloxanos, estos se presentan en estructuras lineales más o menos ramificadas con un número bajo de unidades que pueden oscilar entre 20 y 200. Sus características son muy variadas en función del tamaño y forma de la cadena, y de los grupos o radicales que presenten. La presencia de grupos alifáticos (cadenas alquil lineales) exclusivamente es característica de los alquil-

polisiloxanos que también son el producto final de la polimerización de monómeros y prepolímeros del tipo alquil-alcoxi-silanos. La presencia de grupos aromáticos (cadenas bencénicas cerradas), además de cadenas alquil lineales, es característica de los polímeros alquil-aril-polisiloxanos. Los grupos aromáticos dan más plasticidad al producto respecto de los alifáticos, mientras que estos últimos resisten mejor la acción de la radiación ultravioleta. Además, la resistencia a la acción de compuestos alcalinos aumenta con la longitud de los grupos alifáticos, por lo que son especialmente apropiados para su aplicación en materiales sujetos a la acción de sales (Ibidem. 2005).

### 2.3.1 Antecedentes de investigación de alcoxisilanos y polisiloxanos como consolidantes

Se han estudiado diversas formulaciones de consolidantes buscando encontrar similitudes desde la formulación hasta los beneficios que otorgan ciertos productos consolidantes que se emplean en otros países. Salazar et. al. (2009) empleó una formulación de TEOS con 5% de polidimetil siloxano, para analizar su influencia en tobas volcánicas procedentes del estado de Guanajuato, México, basándose en los cambios en cuanto a la porosidad y dureza del material a tratar. Su investigación presentó beneficios en cuanto a los cambios estructurales del material, sin embargo, no presentó un beneficio significativo aplicando la solución formulada con 5% de PDMS. Pérez (2017) empleó distintas formulaciones de TEOS y otro consolidante a base de un siloxano como precursor sin ningún tipo de aditivo, teniendo resultados negativos en cuanto al uso de siloxanos como elemento base de un consolidante sobre tobas volcánicas procedentes del patrimonio arquitectónico de Mérida, España.

Posteriormente se volvieron a emplear los siloxanos como aditivos y no como bases de los consolidantes a elaborar. Meléndez (2017) empleó diversas formulaciones empleando como base el TEOS y formulaciones empleando como aditivo un polidimetil siloxano al 10%, además de otros productos comerciales para comparar sus resultados sobre tobas volcánicas del centro de México. El uso del polidimetil siloxano desde entonces ha demostrado aportar cierta hidrofugación a la toba volcánica, debido a los grupos metilo integrados en la red de sílice que reducen la energía superficial en la interfase de contacto, además de portar elasticidad para prevenir la fractura del gel (Gemelli et al., 2021).

## 2.4 USO DE NANOPARTÍCULAS COMO ADITIVO EN CONSOLIDANTES.

La principal característica de las nanopartículas es que se encuentran en un rango de medida entre 1 y 1000 nanómetros, lo que hace que presenten comportamientos particulares, resistencia mecánica, funciones ópticas, electromagnéticas, térmicas, entre otras; esto es debido a que en longitudes de onda de niveles nanométricos ocurren muchos fenómenos físicos que afectan las propiedades de los materiales (Gómez-Villalba et al., 2010). De las primeras nanopartículas estudiadas para efectuar tratamientos en el material pétreo fueron las nanopartículas de hidróxido de calcio. Su acción consolidante se basa en la transformación del hidróxido de calcio nanométrico en carbonato de calcio, por acción de anhídrido carbónico atmosférico (Esquivel y Filloy, 2016).

Una alternativa que surgió a las nanopartículas de hidróxido de calcio fueron las de hidróxido de bario. La acción consolidante del hidróxido de bario consiste en la reacción con el dióxido de carbono atmosférico para transformarse en carbonato de bario (Sierra-Fernández et al., 2017). Este tipo de nanopartículas se ha empleado comúnmente en los casos donde hay presencia de sales de sulfato de calcio y se necesita realizar un tratamiento consolidación emergente (Gómez-Reino, 2016).

Las nanopartículas de hidróxido de magnesio comenzaron a emplearse específicamente para materiales pétreos como dolomías, o tobas con alto contenido de magnesio. Su acción consolidante es análoga al de las nanopartículas de hidróxido de calcio, reaccionando con el dióxido de carbono, para formar carbonato de magnesio (Sierra-Fernández et al., 2015).

Las nanopartículas de hidróxido de estroncio por otro lado, se han estudiado para la desulfatación de materiales pétreos al favorecer la carbonatación del estroncio para formar carbonato de estroncio, se empleó para dicha tarea ya que ha demostrado reaccionar con el yeso para formar sulfato de estroncio insoluble (Ibidem, 2017). Diversos autores han señalado que el uso de diferentes tipos de nanopartículas de las mencionadas anteriormente puede tener resultados favorables cuando se trata de tratar con un nivel de deterioro crítico, sin embargo, no se conoce a largo plazo los efectos adversos de su uso (Gómez-Reino, 2016).

Por último, las nanopartículas de sílice se buscaron sintetizar dentro de productos consolidantes debido a la alta compatibilidad con las rocas silíceas, siendo la compatibilidad uno de los grandes problemas encontrados en las alternativas mencionadas anteriormente. Su función es muy similar al efectuado por un silicato de etilo, pues el proceso de obtención más conocido ha sido el método sol gel. Básicamente se trata de dispersiones coloidales de partículas de dióxido de silicio encontradas en la escala nanométrica, que al secar forman geles de sílice similares a los que se originan cuando

reacciona el silicato de etilo con el soporte pétreo, mostrando tener propiedades adhesivas (CTS Europe, s/a), (Wheeler, 2005). Finalmente se obtiene un efecto consolidante similar al obtenido con los productos basados en el TEOS.

#### 2.4.1 Antecedentes de investigación del uso de nanopartículas de sílice como aditivos para consolidantes.

Posteriormente al uso de alcoxisilanos como consolidantes para el deterioro en tobas volcánicas, se comenzaron a emplear las nanopartículas de diversos compuestos para detener procesos de deterioro específicos; las nanopartículas de sílice, en este caso, fungieron como aditivos por su alta compatibilidad en los estratos a sanar, además de funcionar como un móvil para lograr una mayor penetración en el estrato pétreo, ya que los alcoxisilanos por sí mismos no lograban la penetración necesaria para sanar la roca disgregada (Gemelli et al., 2021).

Zornara et al. (2016) basó su estudio en la comparación de un consolidante con base en un silicato de etilo y otro con el mismo precursor añadiendo dos porcentajes de nanopartículas de sílice diferentes, obteniendo variaciones cromáticas importantes. Ksinopolou (2016) efectuó otro consolidante añadiendo tales nanopartículas en proporción 70:30 con el producto TEOS, además de obtenerlas con variaciones importantes en cuanto a relaciones molares. También se han estudiado este tipo de formulaciones comparándolos con consolidante patentados y empleados en el continente europeo, Hidalgo (2018), elaboró un consolidante nanomodificado contra el Wacker-OH para conocer diferencias importantes en la porosidad, dureza, cambios cromáticos y resistencia a sales solubles. Otro análisis fue el de Briseño et al. (2019) donde se estudió el mismo producto base de TEOS con 5 distintos porcentajes de nanopartículas en su formulación, mostrando que el uso de un alto porcentaje provoca la aglomeración en superficie del uso de tales nanopartículas.

Por último, Gemelli et al. (2021) han comparado formulaciones del mismo tipo con un porcentaje menor de nanopartículas usadas, logrando una penetración de 3 cm en sus probetas. De acuerdo a su investigación, la presencia de las nanopartículas promueve la hidrólisis del precursor de sílice, lo que conduce a la formación de una estructura más reticulada.



### **CAPÍTULO 3: MATERIALES Y TÉCNICAS APLICADAS EN LA ELABORACIÓN DE CONSOLIDANTES PARA TOBAS VOLCÁNICAS.**

En este capítulo se abordarán distintos subtemas divididos en 4 partes: comenzando por la caracterización de materiales empleados en la investigación, posteriormente se presenta la elaboración y caracterización de dos consolidantes finales, el siguiente subtema trata sobre el proceso de degradación generado por medio de la cristalización de sales y, por último, el tratamiento de consolidación de las probetas por medio de la inmersión en las dos soluciones elaboradas.

A continuación, se presenta el flujograma de la metodología experimental en la etapa 1 (fig. 3):

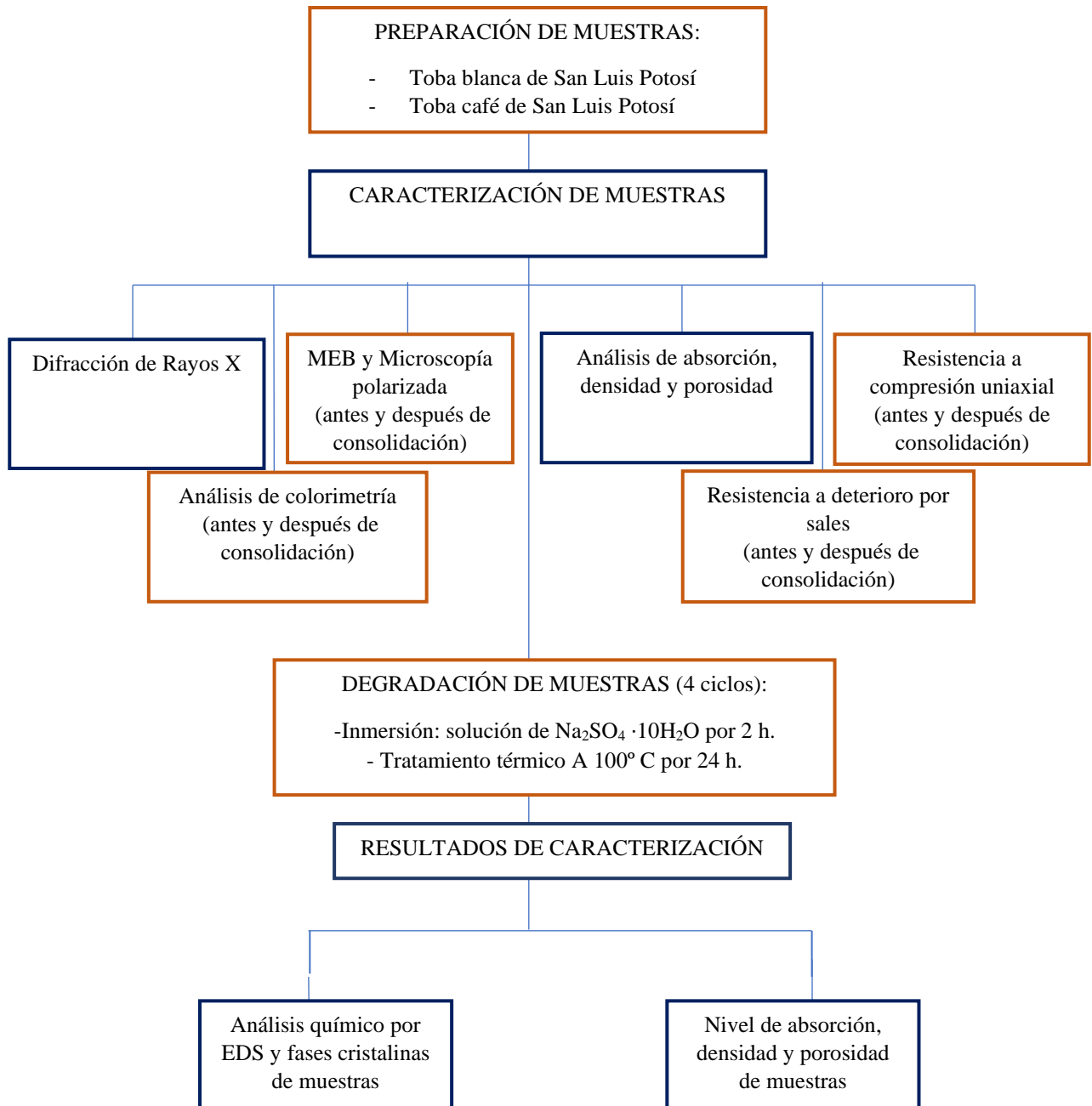


Figura 3. Flujograma de la metodología enfocada en la caracterización de muestras empleada en esta tesis.

El siguiente flujograma presenta la etapa 2 de la metodología experimental (fig. 4):

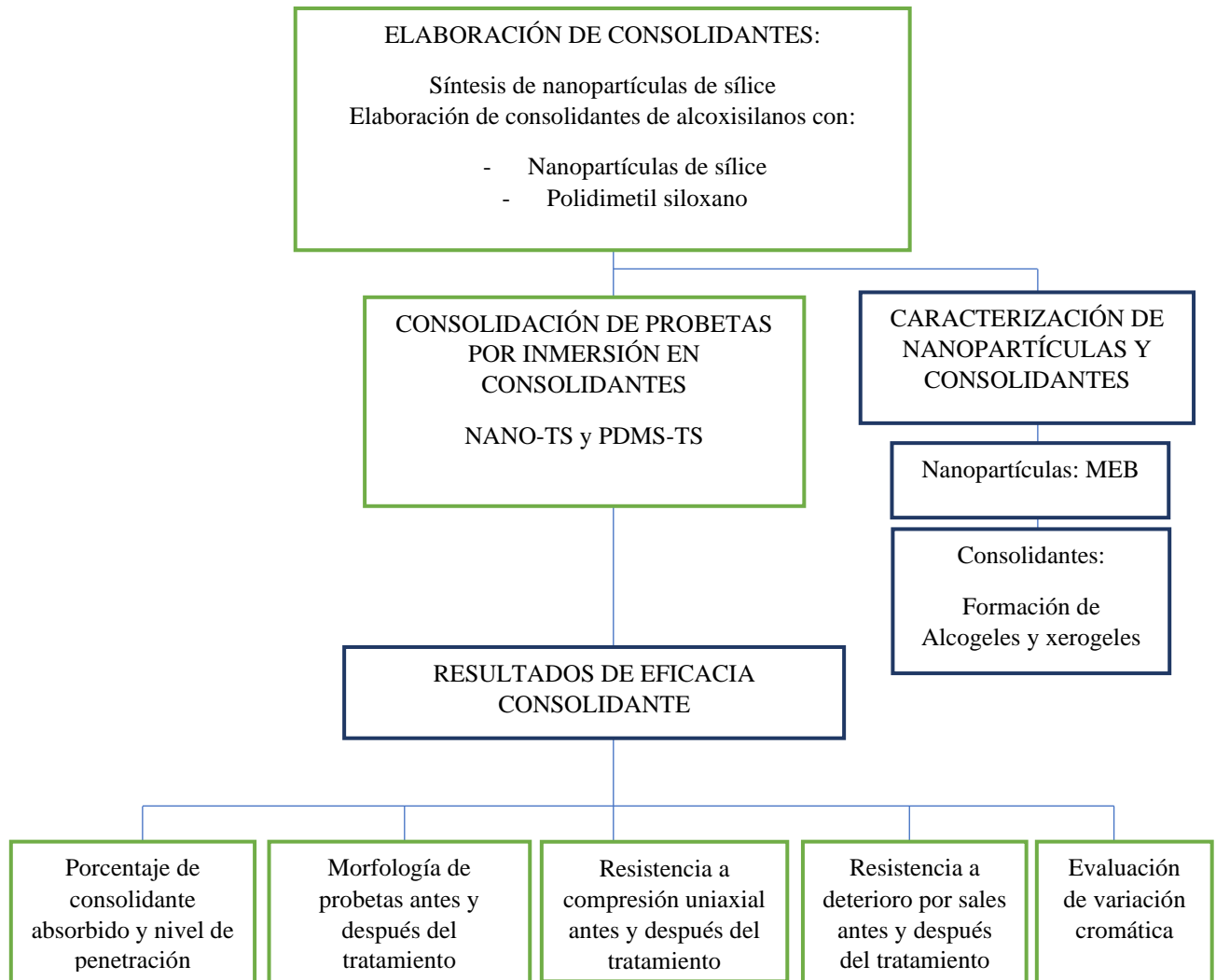


Figura 4. Flujograma de la metodología enfocada en la elaboración de consolidantes y resultados de consolidación.

### 3.1 SELECCIÓN DE ESPÉCIMEN DE TOBA

Para este trabajo se seleccionaron dos especímenes los cuales han sido empleados en la actualidad en procesos de reposición de ornamentaciones de fachadas y de cornisas en monumentos dentro del centro histórico de la ciudad de San Luis Potosí, dichos procesos de reposición han sido efectuados por parte del Instituto Nacional de Antropología e Historia de San Luis Potosí, el cual ha seleccionado este tipo de toba volcánica por su facilidad para el labrado y su compatibilidad en resistencia en cuanto a la cantera original empleada en dichos monumentos.

Las tobas seleccionadas se denominaron y serán referidas en este trabajo como Toba Blanca y Toba Café.

#### 3.1.1 Preparación de probetas de toba volcánica

Todas las piezas fueron cortadas del mismo bloque de toba blanca y de otro bloque de toba café; se cortaron 16 probetas cúbicas de la toba blanca y 16 de la toba café con dimensiones de 4 cm<sup>3</sup> (Fig.5). Dichas probetas fueron sometidas a un secado en horno por 24 horas a 100°C para eliminar el agua dentro de los poros por completo y ser usadas en la metodología experimental. Todas las probetas fueron identificadas con un marcador indeleble.



*Figura 5. Probetas de los dos tipos de toba volcánica empleadas en la investigación.*

## 3.2 CARACTERIZACIÓN DE TOBAS VOLCÁNICAS

Para realizar la caracterización del material se realizaron análisis petrográficos a partir de fotomicrografías de luz polarizada y estudios mineralógicos mediante la microscopía electrónica de barrido y la difracción de rayos X, también se estudiaron propiedades físicas como el nivel de absorción, densidad y porosidad de cada tipo de toba, su resistencia a la compresión uniaxial y al deterioro por sales solubles. Por último, se analiza su apariencia física por medio del análisis de colorimetría.

### 3.2.1 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica analítica que permite obtener información cualitativa, cuantitativa y estructural de las sustancias cristalinas. La cuantificación de las fases cristalinas se debe a la dispersión de un haz de rayos X que interactúa con el sólido y de esa interacción se obtiene un difractograma característico de cada material. Se trata de una técnica destructiva debido a que requiere una cantidad de muestra que ya no puede ser reintegrada a la obra (Navarro, 2008).

La técnica de difracción de rayos X fue realizada con la finalidad de conocer las fases cristalinas pertenecientes a cada una de las tobas volcánicas empleadas, y, para lograr identificar ciertos minerales arcillosos (que tienden a ser expansibles).

las fases fueron identificadas con la base de datos por tarjetas de JPDF del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD por sus siglas en inglés).

Para ello se pulverizaron fragmentos de ambos tipos de roca por separado para ser analizados en el Difractómetro marca Bruker Modelo D8 ADVANCE, operando a 40 kV con radiación monocromática de Cu K $\alpha$  con longitud de onda de 1.5406 nm.

### 3.2.2 Microscopía electrónica de barrido y de luz polarizada

La técnica de microscopía electrónica de barrido consiste en un barrido por medio de un haz de electrones, el cual permite obtener imágenes sobre la morfología del material en zonas microscópicas. También permite obtener análisis químicos y determinar los elementos presentes mediante espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (Kimoto, 1985). Las muestras de toba volcánica fueron observadas mediante esta técnica por medio de un microscopio electrónico de barrido Marca Jeol, Modelo JSM-6610LV (fig. 6). Para analizar cada una de las tobas se preparó una muestra de 1 cm<sup>2</sup> recubriéndola de oro para volverla conductora, ya que se incide un haz de electrones sobre la muestra. El aspecto superficial fue evaluado en las probetas de control, en probetas deterioradas y después del proceso de consolidación.

La microscopía polarizada consiste en un haz de luz que irradia en distintos ángulos de difracción permite identificar ciertos minerales que, con la luz polarizada, se muestran en distintas tonalidades a otros, gracias a este análisis se pueden obtener imágenes de ciertos compuestos presentes en la muestra. Además de identificar y diferenciar los granos mayoritarios de la matriz (Guzmán, 2015). Para realizar este análisis se cortó una lámina de grosor de 1 mm de cada toba para observarlas en el microscopio de luz polarizada marca Leica DMLP (fig. 7).



Figura 6. Microscopio electrónico de barrido Marca Jeol, Modelo JSM-6610LV.



Figura 7. Microscopio de luz polarizada Leica DMLP.

### 3.2.3 Análisis de absorción, densidad y porosidad de tobas

Al estar tratando con un material bastante permeable y con una estructura interna de microporos y macroporos, donde no todos están interconectados, por ende, conocer la porosidad aparente y la porosidad absoluta permite conocer el porcentaje total de poros dentro de la muestra, así como el porcentaje de poros que sí interconectan entre ellos, conocida también como el valor de absorción aparente (Menendez, 2003). Para conocer sobre la porosimetría del material se optó por realizar la prueba de densidad, absorción y porosidad; usando la norma ASTM C-642 (1997).

El análisis fue realizado sobre las dos tobas volcánicas por triplicado para tener resultados más certeros, se emplearon 3 cubos de 4 cm<sup>3</sup> de la cantera blanca y otros 3 cubos con las mismas dimensiones para la cantera café. Para conocer dichos parámetros las probetas fueron sometidas a un tratamiento de inmersión en agua a temperatura ambiente e hirviendo (fig. 8) y son pesadas a cada hora.



*Figura 8. Probetas en inmersión en agua hirviendo para determinar la porosidad.*

### 3.2.4 Prueba de resistencia a la compresión uniaxial para las tobas volcánicas

La prueba de resistencia a la compresión fue realizada en una máquina de ensayos universales marca Shimadzu con capacidad de 60 toneladas, esta técnica es importante para el caso de estudio ya que se necesita conocer la resistencia promedio de ambas tobas, siendo un material que comúnmente tiende a absorber este tipo de esfuerzos por tratarse de un material cerámico. La resistencia a la compresión uniaxial de las rocas es el parámetro más común para definir los criterios de rotura y el comportamiento geomecánico de un macizo rocoso (Brito, 2021).

Se tomaron las medidas y procesos recomendados en la norma UNE-EN 1926 (2006). Este análisis fue realizado sobre las dos tobas volcánicas por triplicado y en 3 ocasiones distintas: 1. desde su caracterización, para tener las muestras de control, 2. las muestras degradadas después de deteriorarlas artificialmente y, por último, 3. las probetas consolidadas, después de su tratamiento de consolidación. Se empleó esta metodología para determinar si después de dicho tratamiento las muestras recuperaron la resistencia mecánica perdida. La figura 9 muestra una probeta de toba blanca en la máquina de ensayos universales para realizar dicha prueba.

La resistencia a la compresión uniaxial ( $R$ ) de cada probeta se determina dividiendo la carga de rotura entre la sección transversal inicial calculada según la ecuación 7:

$$R = F/A \quad (\text{Ecuación 7})$$

Siendo ( $R$ ) la resistencia a la compresión, ( $F$ ) la fuerza ejercida y ( $A$ ) el área de la sección transversal de cada muestra.



*Figura 9. Prueba de compresión para probeta de toba blanca.*



### 3.2.5 Resistencia al deterioro por sales para las tobas volcánicas

Existen diversas maneras de conocer la resistencia de las tobas volcánicas al intemperismo, una de las técnicas más comunes es el ensayo de cristalización de sales por ciclos, explicado en la norma UNE-EN 1237 (1999). En dicho análisis se busca conocer la cantidad de ciclos de sulfato de sodio que una muestra de toba volcánica logra soportar, antes de que se fragmenten, disgreguen o agrieten; entendiendo que en cada ciclo la toba es saturada de esta sal expansible que termina por provocar las tensiones simuladas cuando la roca está en continuo contacto con sales solubles y que terminan por disgregarse desde adentro el sustrato poroso.

Los análisis fueron elaborados por triplicado en cada tipo de toba para obtener resultados más confiables, y, al igual que en las otras pruebas, el análisis fue realizado en dos ocasiones: desde su caracterización: para obtener los resultados de las muestras de control, y después de su consolidación: para conocer si después del tratamiento efectuado las muestras logran resistir mayor cantidad de ciclos de sales.

Se emplearon 3 muestras de 4 cm<sup>3</sup> de toba blanca y 3 muestras con las mismas dimensiones de la toba café.

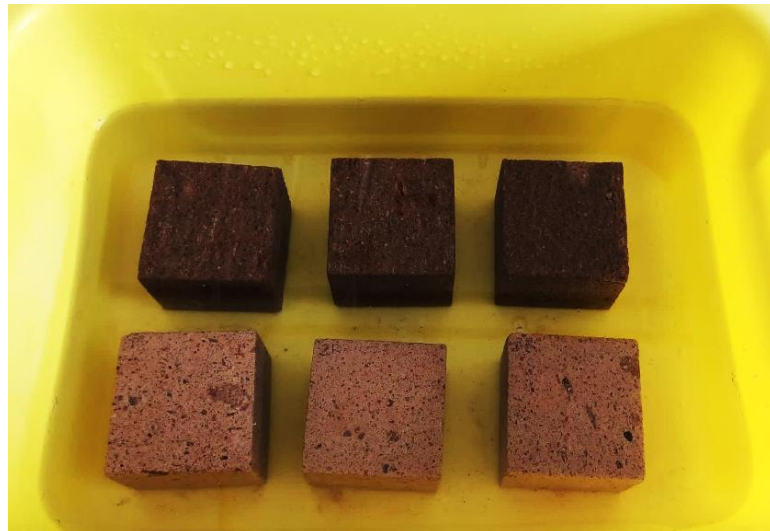
Todas las muestras fueron primeramente llevadas a horno a 100°C (fig.10) y duraron 24 horas como lo dicta la norma sobre estar totalmente secas. Se pesaron cada hora después del tratamiento térmico para determinar que no había un cambio en el peso y comenzar con la prueba. La prueba comenzó después de 3 horas cuando no hubo un cambio en su peso.

Posteriormente, se colocaron las 6 muestras en un contenedor inmersas en una solución de sulfato de sodio decahidratado por 2 horas como lo muestra la figura 11, dicho contenedor se cerró herméticamente para evitar la evaporación de la solución.



*Figura 10. Imagen del pre tratamiento térmico de las muestras antes del proceso de inducción de sales.*

Después de las 2 horas, las muestras fueron llevadas al horno por 100°C durante 16 horas, para llevar las muestras a una temperatura alta y que las sales dentro de las muestras empezaran a dilatar continuamente. Esto se le conoce como un ciclo de sales en la norma descrita anteriormente, se debe realizar la cantidad de ciclos necesarios hasta que las muestras presenten alguna fragmentación o disgregación en la superficie, y así, conocer la cantidad de ciclos que la cantera resiste, simulando su resistencia al intemperismo.



*Figura 11. Muestras en inmersión en la solución de sulfato de sodio decahidratado.*

### 3.2.6 Colorimetría

El análisis de colorimetría dentro de la conservación del patrimonio cultural surge de la necesidad de registrar los cambios cromáticos que pueden ocurrir en ciertas superficies que han sido intervenidas en un proceso de restauración. Si bien permite identificar niveles de luminiscencia pureza etc., también es útil para comprender ciertos deterioros, pues un cambio cromático, puede ser un indicador de algún cambio químico dentro del material (Durán-Suárez, 1995).

Un tratamiento no debe modificar el aspecto superficial de la roca, por ello para dicho análisis se empleó la normativa ASTM D2244 (2016) para conocer variaciones cromáticas importantes.

Se empleó la escala de color CIE Lab (1997), por lo que al expresarlas en las medidas del color por coordenadas cromáticas L\* (luminosidad) a\* Rojo-verde y B\* (azul-amarillo); estas coordenadas definen un espacio rectangular y permite diferenciar la variación de color total mediante el vector  $\Delta E^*$  \* ASTM D2244 (2016) definido por la ecuación 8:

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^* + \Delta a^* + \Delta b^*} \text{ (ecuación 8)}$$

Para resolver la ecuación 5 y conocer la variación de color total es necesario conocer los valores de  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$  y  $\Delta b^*$  resolviendo las ecuaciones 9, 10 y 11:

$$\Delta L^* = \Delta L^*_2 - \Delta L^*_1 \text{ (Ecuación 9)}$$

$$\Delta a^* = \Delta a^*_2 - \Delta a^*_1 \text{ (Ecuación 10)}$$

$$\Delta b^* = \Delta b^*_2 - \Delta b^*_1 \text{ (Ecuación 11)}$$

Tabla 6 Especificación para parámetros  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$  y  $\Delta b^*$

|              |   |                                |
|--------------|---|--------------------------------|
| $\Delta L^*$ | + | Aclaramiento                   |
|              | - | Oscurecimiento                 |
| $\Delta a^*$ | + | Más Rojo (pérdida de verde)    |
|              | - | Más verde (pérdida de rojo)    |
| $\Delta b^*$ | + | Más amarillo (pérdida de azul) |
|              | - | Más azul (pérdida de amarillo) |

Los valores de  $\Delta L^*_1$ ,  $\Delta a^*_1$  y  $\Delta b^*_1$  corresponden a las muestras estándar, es decir las muestras sin ningún tratamiento mientras que los valores de  $\Delta L^*_2$ ,  $\Delta a^*_2$  y  $\Delta b^*_2$  corresponden a los valores de las muestras consolidadas. Los resultados de dichos valores representan las variaciones de las muestras en cuanto al cambio cromático y de luminiscencia, tal como se muestran en la tabla 1.

Para poder conocer los valores como muestra la normativa, es necesario convertir los valores numéricos obtenidos por el colorímetro Lutron RGB 1002 en el sistema RGB (rojo, verde y azul) para después convertirlos al sistema CIE Lab (1976) y emplear las ecuaciones necesarias.

### 3.3 ELABORACIÓN DE CONSOLIDANTES

Después de analizar los distintos consolidantes empleados a lo largo de los años por restauradores en el área del material pétreo, se consideró, como se muestra en el capítulo anterior, que los consolidantes a base de sílice para tobas volcánicas siguen generando mayores beneficios, como lo han mostrado diversos estudios, esto debido a su gran compatibilidad con el sustrato a consolidar (Buckley y Greenblatt, 1994), (Wheeler, 2005), (Flores, 2009).

Los materiales empleados en la formulación de cada consolidante se explican a continuación.

#### Consolidante A: NANO-TS

- Tetraetilortosilicato de etilo (TEOS) MARCA SIGMA & ALDRICH de 98% de pureza
- Dilaureato de dibutil estaño (DBTL) MARCA TIB CHEMICALS (catalizador)
- Nanopartículas de sílice elaboradas en laboratorio (subtema 3.3.1)

#### Consolidante B: PDMS-TS

- Tetraetilortosilicato de etilo (TEOS) MARCA SIGMA & ALDRICH de 98% de pureza
- Dilaureato de dibutil estaño (DBTL) MARCA TIB CHEMICALS (catalizador)
- Polidimetilsiloxano (PDMS) MARCA SILVERQUIM

### 3.3.1 Obtención de nanopartículas de sílice para el consolidante NANO-TS.

Existen diversas técnicas para la obtención de nanopartículas, por lo que estos han sido clasificados en dos métodos principales denominados: “de arriba hacia abajo” (break down) y “de abajo hacia arriba” (bottom up). El primer grupo tiene la característica de obtener las nanopartículas por medio de procesos mecánicos hasta obtener el tamaño nanométrico esperado, mientras que el segundo método busca su obtención por medio de procesos químicos, más comúnmente usados la precipitación, método sol gel, soluciones coloidales, etc. (Flores 2009).

Para este estudio se empleó el método de sol gel para la obtención de nanopartículas de óxido de silicio, dicho método fue propuesto por Stober (1968) quien le dio el mismo nombre a su metodología, donde se realiza la hidrólisis del tetraetilortosilicato de etilo en una solución de agua y alcohol y un catalizador. Autores como Gómez Villalba (2010) han continuado con esta metodología haciendo algunas variaciones en sus relaciones molares, pero trabajando aún con las bases de Stober.

Para conseguir las nanopartículas deseadas se empleó el método previamente mencionado, con algunas variaciones formuladas por diversos autores. Para el proceso se utilizó el tetraetilortosilicato de la marca ALDRICH de 98%, alcohol etílico de la marca J. T. Baker al 94%, hidróxido de amonio de la marca J. Baker al 28% y por último agua destilada obtenida del destilador de agua RiOs-DI. El uso del hidróxido de amonio por ser un catalizador básico permite conseguir partículas más esféricas que cuando se emplea un catalizador ácido. Además, permiten que se aglomeren en menor proporción (Flores, 2009).

La relación molar utilizada para la síntesis entre el TEOS, hidróxido de amonio y agua destilada fue de 0.28/0.5/4, respectivamente. Se empleó una relación molar diferente al método seleccionado pues es necesario la suficiente cantidad de agua que permita la hidrólisis y muy poca cantidad de catalizador, pues al aumentar la cantidad, también se aumenta el tamaño de las nanopartículas (Illescas, 2012). La relación estequiométrica entre el TEOS y el alcohol etílico empleado fue de 1:1 (Hidalgo, 2018).

Para comenzar con la síntesis se colocaron en un matraz volumétrico de tres bocas las cantidades de TEOS y etanol a una temperatura de 70° C y se agitó a 450 rpm. Simultáneamente se colocaron en un vaso de precipitado las cantidades definidas de agua destilada e hidróxido de amonio a temperatura ambiente y en agitación a 450 rpm (fig. 12). Ambas soluciones se dejaron por dos horas para mezclar adecuadamente los reactivos.

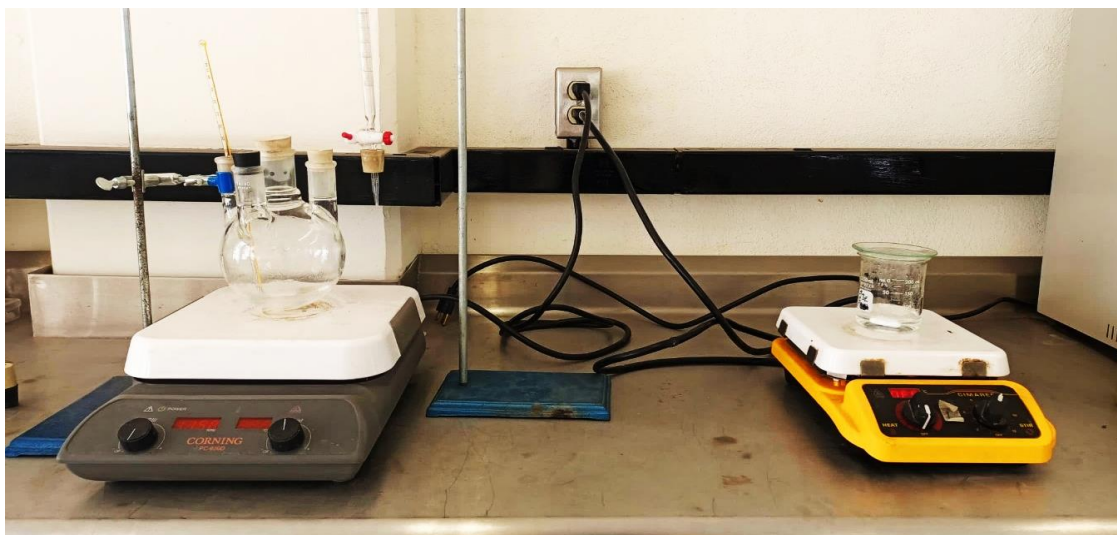
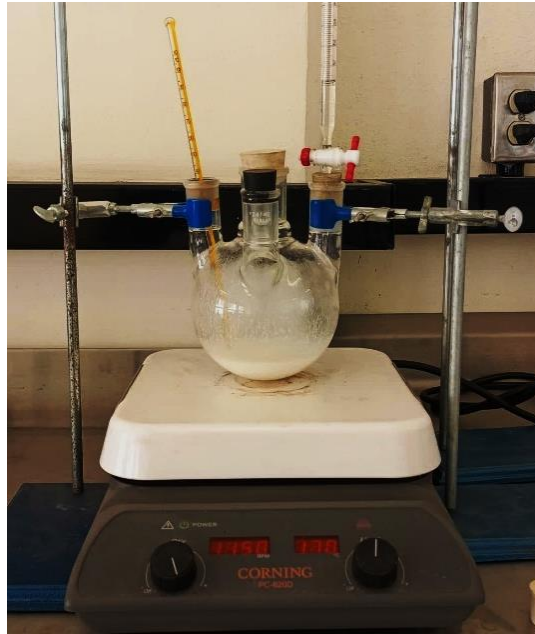


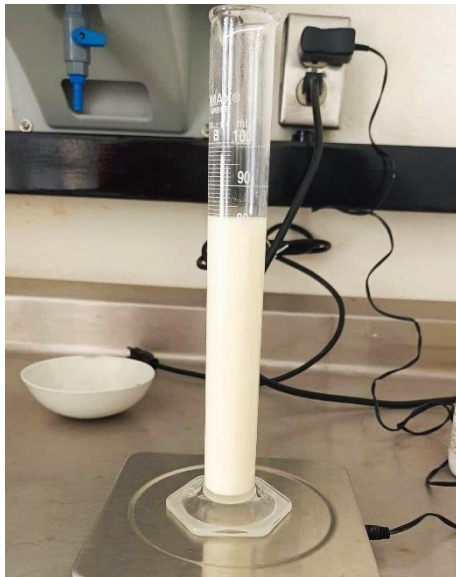
Figura 12. Montaje empleado para la preparación de la síntesis de nanopartículas de sílice.

Posteriormente se colocó la solución del agua destilada y el hidróxido de amonio al matraz de tres bocas, éste fue agregándose por medio de una pipeta para controlar el ritmo del goteo (fig. 13), y así, intentar que la hidrólisis se lleve a cabo lentamente. Una vez que terminó el goteo, la suspensión se volvió blanquecina y ésta permaneció 24 horas más en la misma agitación magnética y a 70°C.

Después de las 24 horas transcurridas se formó una solución coloidal de nanopartículas de sílice aun con los residuos secundarios como el hidróxido de amonio y el alcohol (fig. 14). Para conseguir dichas nanopartículas en estado sólido se le realizó un tratamiento térmico a 100°C por 16 horas donde se evaporaron los solventes y residuos de la reacción. El producto final resultó en un polvo sumamente fino de tonalidad blanca. Para emplear estas nanopartículas en el consolidante que se buscaba formular se optó por utilizar la metodología de Salazar Hernández et. al. (2010), donde elaboraron una solución en alcohol etílico con 0.1g/ml de nanopartículas (fig. 15), esta solución se llamó Solución Nano SiO<sub>2</sub>.



*Figura 13. Goteo por pipeta del agua destilada y el hidróxido de amonio para generar la hidrólisis de la síntesis de nanopartículas de sílice.*



*Figura 14. Solución de nanopartículas de sílice aún con residuos.*



*Figura 15. Solución después del tratamiento térmico “Nano SiO<sub>2</sub>”.*



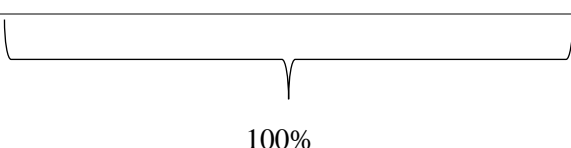
### 3.3.2 Elaboración de solución consolidante formulada con tetraetilortosilicato de etilo y nanopartículas de sílice (NANO-TS).

Una vez elaborada la solución nano SiO<sub>2</sub> se buscó elaborar un consolidante que tuviera una alta similitud con formulaciones comerciales empleadas, en mayor medida en Europa donde ya emplean algunos consolidantes con cierto porcentaje de nanopartículas de sílice y que, por ende, han mostrado obtener una penetración más profunda en el interior del material (Ksinopolou, 2016). Para ello se utilizó el tetraetilortosilicato de etilo como producto base, catalizado por el dilaureato de dibutil estaño, agua destilada para la hidrólisis y alcohol etílico como solvente. La relación estequiométrica entre el TEOS y el alcohol etílico empleado fue de 1:1, de acuerdo con Pérez (2018).

En la tabla 2 se presenta la relación porcentual en volumen de los productos empleados para la formulación de la solución consolidante. El catalizador y el aditivo de nanopartículas se presentan su porcentaje empleado en base al porcentaje de TEOS empleado.

Tabla 7. Relación porcentual de reactivos empleados en el consolidante A.

| CONSOLIDANTE | TEOS<br>(% VOL) | ETANOL<br>(% VOL) | H <sub>2</sub> O<br>(% VOL) | DBTL<br>(% VOL) | SN-SiO <sub>2</sub><br>(% VOL DE<br>TEOS) |
|--------------|-----------------|-------------------|-----------------------------|-----------------|---|
| A            |                 |                   |                             |                 |   |
| TS-NANO      | <b>41</b>       | <b>50</b>         | <b>8</b>                    | <b>1</b>        | <b>1.5</b>                                |


  
100%

Para la síntesis del consolidante se utilizó un matraz volumétrico de tres bocas, se agregaron las cantidades previstas del TEOS y etanol y permanecieron en agitación magnética durante una hora a temperatura ambiente. Subsecuentemente se agregó la Solución Nano-SiO<sub>2</sub>, esta solución se agregó al 1.5% en relación al TEOS aplicado, éste se aplicó por medio de goteo para ir añadiendo el aditivo de manera controlada sin generar aglomerados (fig. 16), al terminar se colocó el dilaurato de dibutil estaño como catalizador, este también se aplicó en proporción a la cantidad del TEOS. Por último, se añadió la cantidad prevista de agua destilada para comenzar con la reacción de hidrólisis y condensación.



*Figura 16. Goteo de nanopartículas de sílice a la formulación del consolidante NANO-TS.*

La reacción se mantuvo en agitación magnética a 900 rpm durante 24 horas, primeramente, para mezclar adecuadamente los reactivos y en segundo, para lograr el envejecimiento en la reacción. El resultado final mostrado en la figura 17, fue una solución líquida de tonalidad blanquecina.



*Figura 17. Aspecto físico del consolidante NANO-*

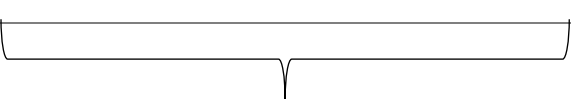
### 3.3.3 Elaboración de solución consolidante híbrida formulada con tetraetilortosilicato de etilo y Polidimetilsiloxano (PDMS-TS).

Para la elaboración del segundo consolidante se buscó obtener una formulación igualmente parecida a algunas existentes utilizadas en el continente europeo que han otorgado mayor flexibilidad a la solución, permitiendo que el consolidante no quiebre al gelificar ni secar por completo, por lo que podría generar enlaces más estables que devuelvan la cohesión perdida en el material. Para dicha elaboración se utilizó el tetraetilortosilicato de etilo como producto base, catalizado por el dilaureato de dibutil estaño, agua destilada para la hidrólisis y alcohol etílico como solvente. La relación estequiométrica entre el TEOS y el alcohol etílico empleado fue de 1:1, de acuerdo con Pérez (2017).

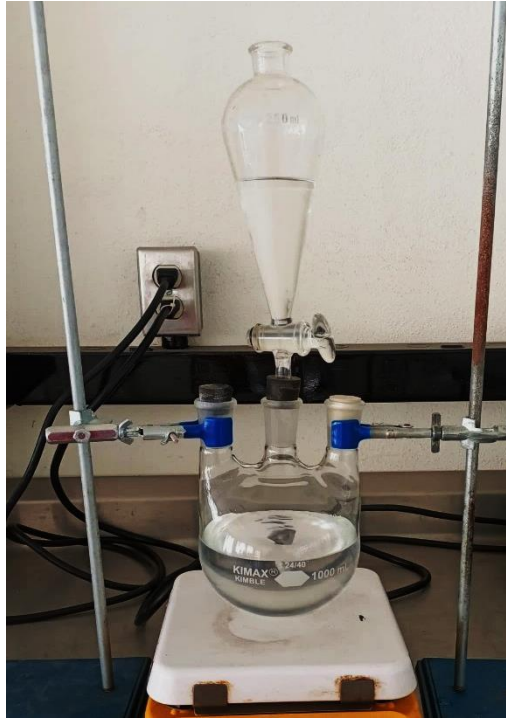
La relación porcentual en volumen de los reactivos para el consolidante se muestra a continuación en la tabla 3.

Tabla 8. Relación porcentual de reactivos en la formulación del consolidante B.

| CONSOLIDANTE<br>B | TEOS<br>(% VOL) | ETANOL<br>(% VOL) | H <sub>2</sub> O<br>(% VOL) | DBTL<br>(VOL%<br>TEOS) | PDMS<br>(VOL%) |
|-------------------|-----------------|-------------------|-----------------------------|------------------------|----------------|
| TS-PDMS           | <b>41%</b>      | <b>50%</b>        | <b>8%</b>                   | <b>1%</b>              | <b>20%</b>     |

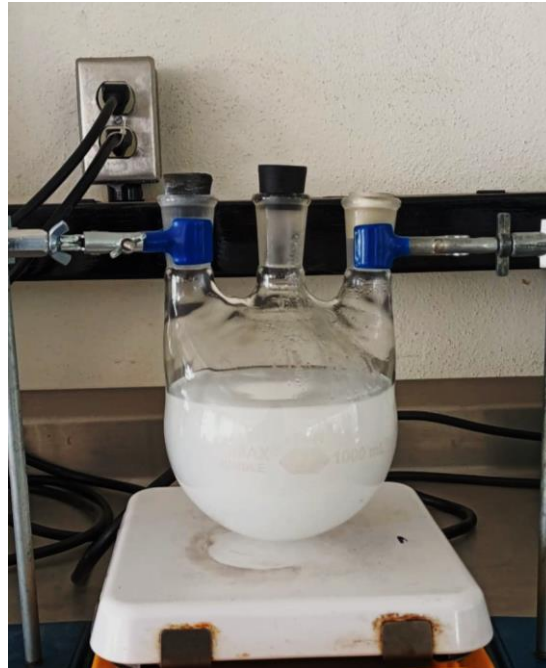

  
100%

La síntesis de este consolidante fue realizada con una metodología similar a la anterior, empezando por colocar las cantidades de TEOS y etanol en el matraz volumétrico en agitación magnética durante 1 hora hasta mezclar los reactivos correctamente. Posteriormente se agregó como aditivo el polidimetil siloxano a la solución por goteo para controlar la velocidad del goteo (fig. 18), siendo el PDMS un reactivo con una viscosidad superior a los solventes donde se introduce es necesario que vaya mezclándose paulatinamente (Dolph, 2014).



*Figura 18. Goteo del aditivo PDMS a la formulación del consolidante PDMS-TS.*

Por último, se agregan de la misma manera el diluente de dibutil estaño como catalizador de la reacción y el agua destilada consecutivamente, ambos en relación con la cantidad de TEOS utilizado. La reacción permaneció en agitación magnética a 900 rpm por 24 horas a temperatura ambiente. Este consolidante se formuló con el producto TEOS, etanol y agua siendo el 80% del volumen total del consolidante, dejando el 20% al aditivo organosilícico, porcentaje similar al empleado por Meléndez (2017), pero con un aumento del 9% del aditivo. El resultado final fue una solución turbia como lo muestra la figura 19. Ambos consolidantes se utilizaron al siguiente día de completar sus 24 horas en agitación.



*Figura 19. Aspecto físico del consolidante PDMS-TS.*

### 3.4 CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE

Para conocer la morfología y tamaño de las nanopartículas obtenidas se utilizó un microscopio electrónico de barrido Marca Jeol, Modelo JSM-6610LV; para conocer los elementos presentes se realizó un análisis por EDS, para asegurar que se obtuvieron las nanopartículas de sílice sin residuos de las reacciones anteriores.

### 3.5 CARACTERIZACIÓN DE SOLUCIONES CONSOLIDANTES

Para caracterizar las dos soluciones consolidantes se separaron 10 ml de cada solución colocándose en vasos de precipitado a temperatura ambiente, ambos se sellaron con Parafilm con algunas micro perforaciones para simular la evaporación en la piedra. Se evaluó el tiempo que tardaron cada consolidante en formar el gel, ya que al ir evaporando los solventes se va generando lo que se le conoce como un *alcogel*, mismo proceso que sucede dentro de la piedra al evaporar los solventes hasta que termina formando dicho gel dentro de la piedra.

Después de evaluar cuanto tiempo tarda en formarse el alcogel, se dejaron secar por completo en el horno a 80°C, el gel formado después del tratamiento térmico es conocido como *xerogel*, dicho gel conforma una red de enlaces que devuelven la cohesión interior de la piedra (Gómez-Villalba, 2010).

Por último, se evaluó qué tanto fragmentaron cada una de las soluciones consolidantes conocidas como xerogeles.

### 3.6 PROCESO DE DEGRADACIÓN DE PROBETAS

Se procedió a generar un nivel de deterioro en las probetas de toba que permitiera descohesionar las muestras por el interior, sin generar un daño severo que ya no permitiera una consolidación correcta en el interior de las muestras. Por ello se optó por emplear ensayos de cristalización de sales para piedra, generando así la simulación de las tensiones provocadas en el interior del material pétreo, siguiendo las condiciones y el procedimiento indicado en la norma UNE-EN 1237 (1999).

#### 3.6.1 Simulación de cristalización de sales en probetas

Las muestras fueron sumergidas en una solución de sulfato de sodio decahidratado por 2 horas (fig. 20), se introdujeron dentro de un empaque hermético que no permitiera la evaporación de la solución. A continuación, se sacaron de la solución para llevarlas al horno a secar a 100°C durante 16 horas. Este procedimiento es exactamente lo que se conoce como 1 ciclo de cristalización de sales, pues al introducirlas en la solución se busca que las probetas se saturen de sulfato sódico en el interior de los poros, para después llevarlas a una temperatura alta para que comience el proceso de dilatación de dichas sales, que, al expandirse, terminan por romper la estructura interna porosa de la muestra, descohesionando el material hasta desmoronarlo. Esta metodología ha sido estudiada y mostrada como el proceso de deterioro generado por la cristalización de las sales en la piedra (Gallego et al., 2013), (Lara et al., 2021).

Como se mencionó anteriormente, no se busca que la piedra llegue a un grado de deterioro muy severo, únicamente recrear una descohesión que aún sea factible la consolidación de dichas probetas, por ende, se realizaron únicamente 4 ciclos de cristalización de sales para lograr el nivel de deterioro buscado.



*Figura 20. Muestras en inmersión de sulfato de sodio decahidratado.*

### 3.6.2 Ciclos de desalación

Una vez que se obtuvo el grado de deterioro generado por las sales en el interior de las muestras, se continuó con la desalación de las mismas para posteriormente llevar a cabo el proceso de consolidación. El proceso de desalación es uno de los procesos más complicados cuando se está lidiando con sales en un material pétreo; la desalación es totalmente necesaria antes de consolidar la piedra pues es necesario retirar las sales internas para evitar que sigan expandiéndose y cristalizando, primeramente, y segundo por los efectos adversos que pueden producir ciertas sales en contacto con algunas sustancias consolidantes (Gallego et al., 2013).

Para lograr la desalación se realizaron ciclos de lavado de las probetas con agua destilada para lograr solubilizar las sales internas y eliminarlas, ya que el sulfato sódico es una sal soluble en agua, este proceso ha sido el más indicado para eliminar este tipo de sales. Otros autores proponen que dicho sistema realmente no es benéfico para la piedra y que, en lugar de ayudar con el problema de sales, se agrava, esta afirmación se ha sustentado investigando sobre el coeficiente de dilatación interna de las sales solubles, donde se muestra que, al realizar muchos ciclos de lavados, se puede llegar al límite de dilatación mencionado y terminan por fragmentar el elemento pétreo por completo (Lara et al., 2021).

Con base en los argumentos previamente analizados, se realizaron solo 3 ciclos de lavados sumergiéndolos en el agua destilada y retirándolos de dicho sustrato cada 2 horas para evitar llegar al panorama previamente indicado.



### 3.7 CONSOLIDACIÓN DE PROBETAS POR INMERSIÓN

Existen diferentes tratamientos de consolidación dependiendo del grado de deterioro de la obra a tratar, el método a emplear es diferente si se busca una fijación superficial del material poroso, o si se busca penetrar hasta los microporos de una cantera, etc. En este caso de estudio, el deterioro no se observa físicamente, es decir no se permitió llegar hasta la superficie de las muestras y desmoronarlas, por ende, la consolidación a efectuarse debe lograr penetrar los macro y microporos presentes en el interior de la piedra y, mediante los enlaces de Silicio-Oxígeno, para así, devolver la cohesión perdida en su interior.

Una vez explicado esto se optó por realizar la consolidación de las muestras por medio de la inmersión en los dos consolidantes elaborados. Para ello se utilizaron vasos desechables de 5 cm de diámetro (fig.21), para así tener el mínimo restante en el espacio donde se depositará cada cubo y utilizar la cantidad de consolidante necesaria sin mermar una gran cantidad de cada solución.



*Figura 21. Muestra toba blanca en inmersión en el consolidante PDMS-TS.*

En la figura 22 se muestra la colocación de las 20 probetas en cada vaso por separado y se sellaron con Parafilm para evitar la evaporación de la solución. Derivado de la prueba de absorción se conocía la cantidad aproximada que dichos cubos podían absorber por su porosidad total y su absorción aparente, es decir, la porosidad total es la cantidad total que el consolidante puede abarcar dentro de

los poros, la absorción aparente únicamente muestra la cantidad que la probeta puede absorber sin forzarla por medio de un vacío, por lo que se consideró el valor de la absorción aparente, ya que no se busca saturar de solución la probeta pues podría volverse mucho más pesada y fragilizarse. Además, al momento de realizar una consolidación se debe tomar en cuenta no saturar por completo el elemento, pues se pueden crear películas cubrientes que no permitan la transpiración correcta de la piedra (Salazar et al., 2009).

Después de una hora, las muestras se pesaron y se calculó la cantidad de líquido que iban absorbiendo, se continuaron pesando durante cada hora hasta que hubiera dos pesos seguidos con una diferencia no mayor a 0.05 g. De esta manera se podría identificar que las probetas habían alcanzado la cantidad de consolidante que podían absorber. Al terminar el proceso de consolidación por inmersión se dejaron las 20 muestras separadas en 4 bolsas cerradas herméticamente (fig. 23), se dejaron en estas condiciones por un periodo de 20 días para que se formará el gel en el interior y, por ende, los enlaces esperados que devolverían la cohesión de cada muestra.



*Figura 22. Probetas colocadas en recipientes desechables para su consolidación por inmersión.*

“ESTUDIO DEL EFECTO CONSOLIDANTE DE UN ALCOXISILANO REFORZADO CON NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE  
APLICADO SOBRE TOBAS VOLCÁNICAS”



*Figura 23. Probetas posteriores a la consolidación empaquetadas herméticamente.*

## **CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN DEL EFECTO DE LOS CONSOLIDANTES EN PROBETAS DE TOBA VOLCÁNICA DEGRADADAS QUÍMICAMENTE.**

Este capítulo describe los resultados de los análisis realizados para caracterizar los dos tipos de toba volcánica, la caracterización de las nanopartículas obtenidas y de los dos consolidantes elaborados. Por último, se describen las pruebas realizadas para evaluar la eficacia consolidante de ambas soluciones, explicando además las posibles causas por las que se obtuvieron dichos resultados.

## 4.1 CARACTERIZACIÓN DE TOBAS VOLCÁNICAS

Dentro del siguiente apartado se presentan los resultados en las pruebas realizadas a los dos tipos de tobas para realizar su correcta caracterización como sustratos para la consolidación a efectuar. Para efectos de esta investigación, se buscó utilizar dos tobas que fueran empleadas en el centro histórico de San Luis Potosí, y que, además, se utilizarán para reponer elementos arquitectónicos de importancia para dicho patrimonio cultural. Ambas tobas debían presentar una porosidad alta, y una dureza media-baja, tales características eran necesarias para tener un soporte que pudiera deteriorarse, consolidarse y proveer resultados ante los tratamientos efectuados.

### 4.1.1 Composición química e identificación de fases cristalinas

Las figuras 24 y 25 presentan el espectro EDS de la toba blanca y café respectivamente mostrando los elementos presentes de las muestras; siendo el silicio, oxígeno, aluminio, potasio, sodio y hierro los elementos encontrados.

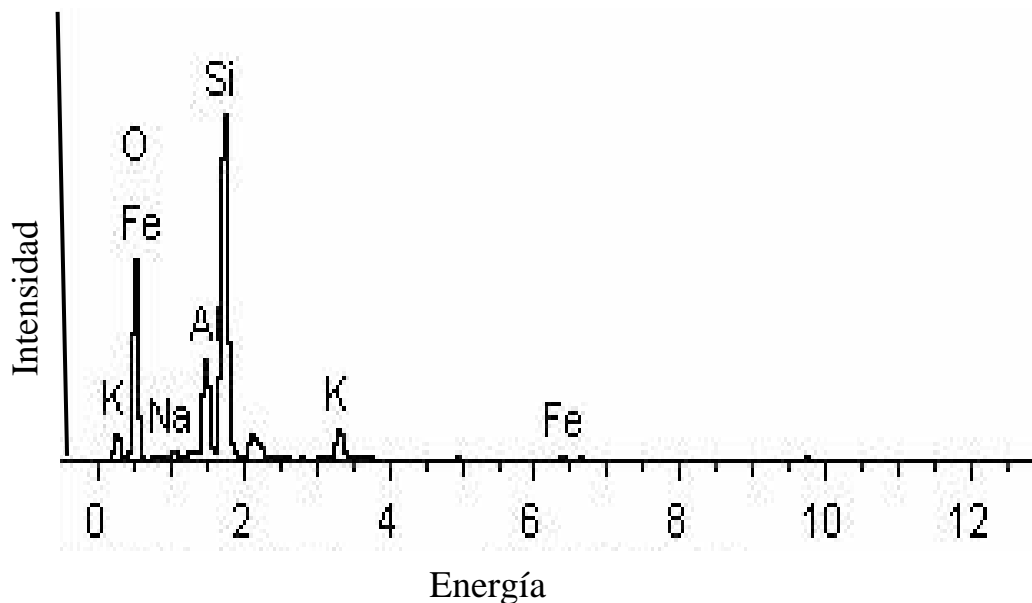


Figura 24. Espectro EDS de la muestra de toba blanca.

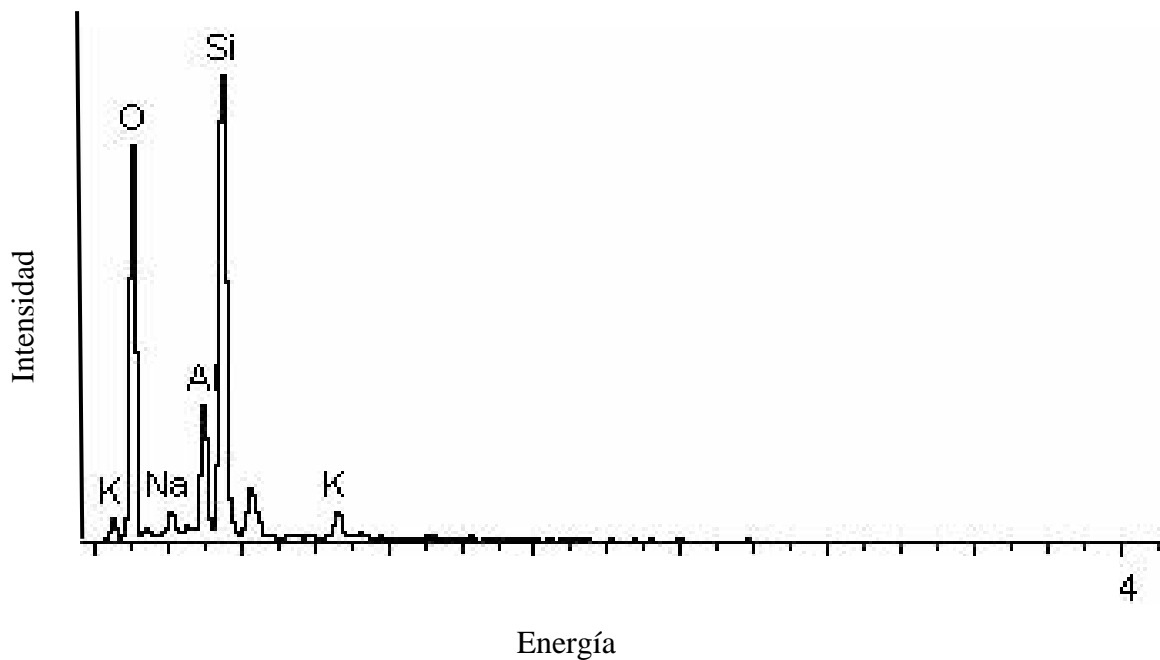


Figura 25. Espectro EDS de la muestra de toba café.

En la tabla 4 se muestra los elementos encontrados de ambas tobas con su porcentaje en peso de cada elemento.

Tabla 9. Porcentaje en peso de elementos encontrados por EDS en muestras de toba blanca y café.

| <b>ELEMENTOS PRESENTES</b> | <b>TOBA BLANCA<br/>% EN PESO</b> | <b>TOBA CAFÉ<br/>% EN PESO</b> |
|----------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| <b>OXÍGENO</b>             | 55.6                             | 62.0                           |
| <b>SILICIO</b>             | 30.6                             | 27.6                           |
| <b>ALUMINIO</b>            | 7.6                              | 6.5                            |
| <b>POTASIO</b>             | 3.9                              | 2.3                            |
| <b>SODIO</b>               | 1.2                              | 1.6                            |
| <b>HIERRO</b>              | 1.1                              | 0                              |

El porcentaje en peso mostrado en la técnica de EDS muestra diferenciaciones muy pequeñas en cuanto a la presencia de cada uno de los elementos mostrados, teniendo tan poca diferenciación se puede decir que químicamente ambas tobas son muy similares. La diferencia más importante se percibe en la ausencia del hierro en la toba café, aunque la toba blanca muestra también un bajo porcentaje.

En cuanto a los difractogramas de rayos X obtenidos de las muestras de toba blanca y café se encontraron mayores diferenciaciones (fig. 26 y 27). A continuación, se presentan los dos difractogramas de cada toba, sus variaciones se explican posteriormente.

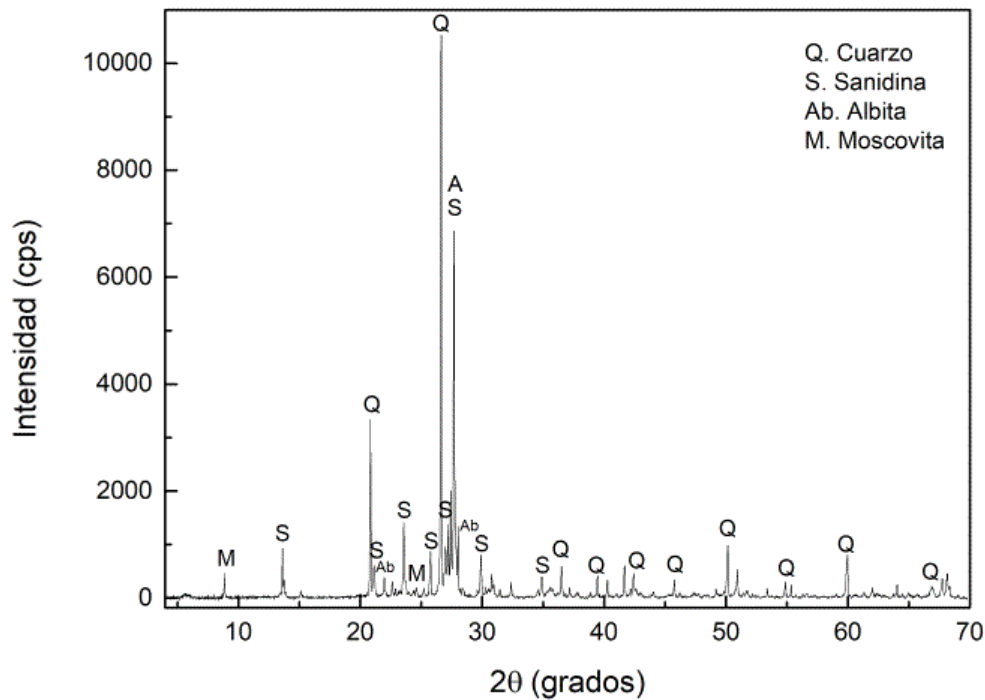


Figura 26. Difractograma de rayos x de la muestra de toba café.

La figura 26 muestra los resultados de difracción de rayos X obtenidos para la muestra de la cantera café; las fases encontradas corresponden principalmente al cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), identificada con la tarjeta JPDF 79-1910, siendo el principal mineral en este tipo de tobas, también se observa la identificación de otros minerales tectosilicatos, es decir, minerales con composición química de silicio y cuatro oxígenos enlazados, como por ejemplo la fase sanidina, detectada con la tarjeta JPDF 86-0682, albita

cálcica detectada con la tarjeta JPDF 76-0926 y como mineral arcilloso se presenta la moscovita, un tipo de filosilicato detectada en el ángulo  $8^\circ$  con la tarjeta JPDF 58-2034.

Los picos inferiores a ángulos de 15 grados corresponden a la familia de los filosilicatos, los cuales tienden a expandirse en medios húmedos generando deformaciones y movimientos en el interior de las muestras (Siegesmund, 2010).

Al identificar a la moscovita como el filosilicato presente en la toba café, se puede confirmar que se trata de una arcilla con poca capacidad expansiva, es decir, que no tiende a causar cambios volumétricos o de generar presión al modificarse las condiciones de humedad (Ibidem, 2010).

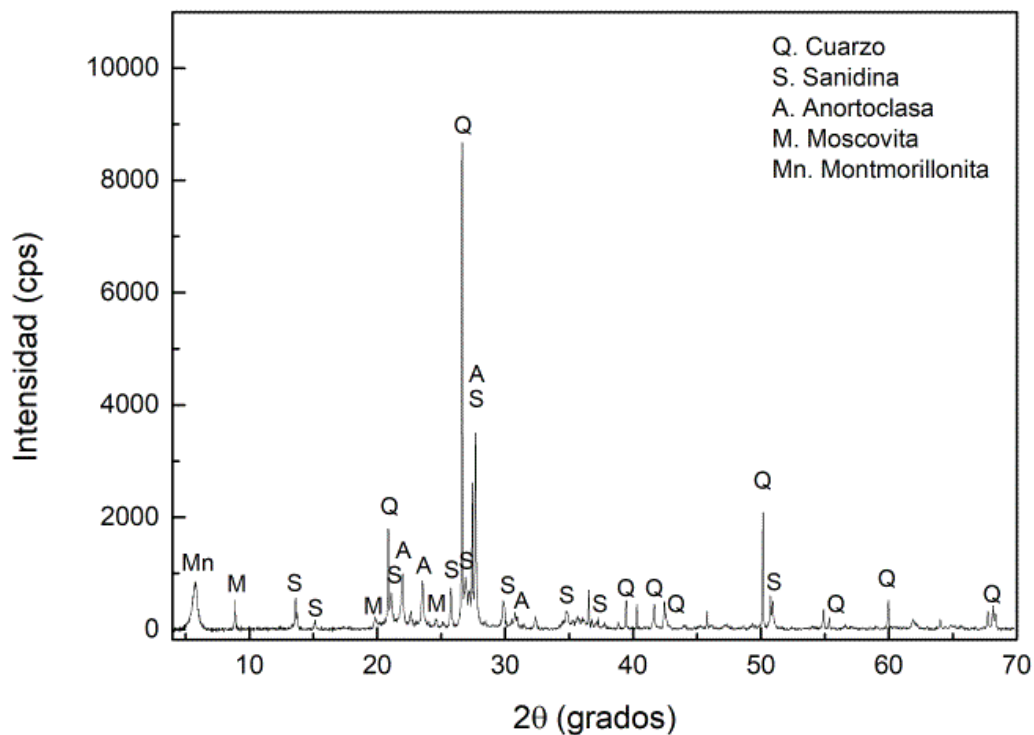


Figura 27. Diffractograma de rayos x de muestra de toba blanca.

La figura 27 presenta el difractograma de la toba blanca, mostrando tener mayores fases que la toba café; ambas muestras muestran una gran cantidad de cuarzo identificada con el JPDF 46-1045, siendo el compuesto mayoritario también muestra la sanidina como en la café. Sin embargo, a diferencia de la toba café, se aprecian otros minerales como la anortoclasa identificada con la tarjeta JPDF 76-0742. Dentro de los primeros ángulos se identificó la montmorillonita cálcica en el ángulo  $7^\circ$  como el mineral arcilloso expansible representativo de dicha muestra.



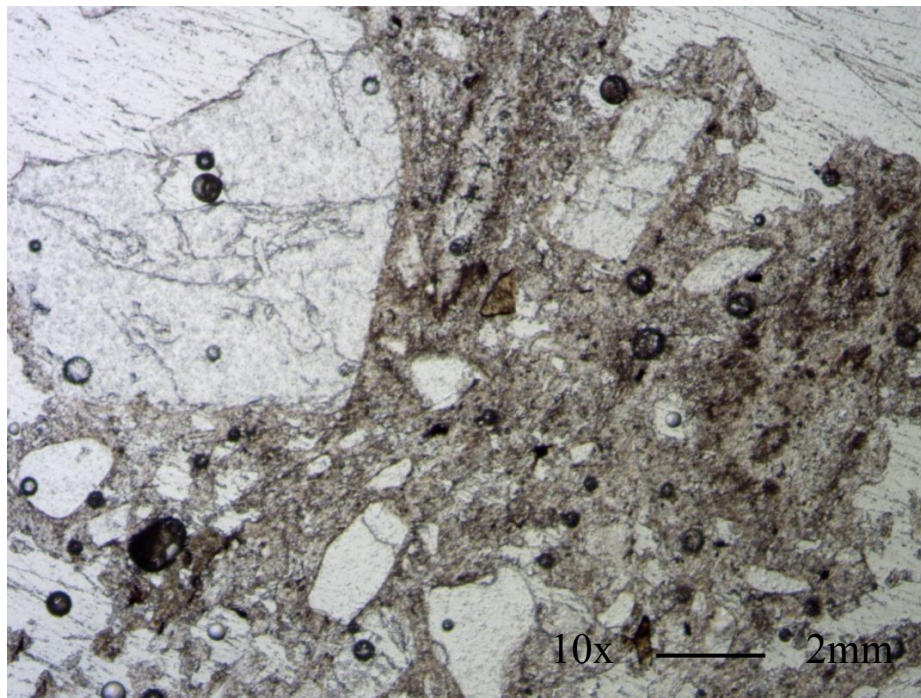
Al tener identificado la montmorillonita cálcica dentro de esta toba, se puede concluir, según la bibliografía, que la muestra cuenta con uno de los minerales arcillosos más expansibles por humedad catalogados (Besoain, 1988), lo que le confiere a este tipo de toba, una mayor facilidad para generar cambios al modificarse las condiciones de humedad, lo cual es un rasgo negativo al provocar posibles fragmentaciones del material dependiendo de la humedad en la que se encuentre.

Ya que ambos especímenes de toba volcánica son representaciones de la misma familia conocida como *Ignimbrita Cantera*, ambos contienen los mismos minerales en su composición. La variación más importante de dichas tobas se refleja en la presencia de la montmorillonita cálcica como uno de los filosilicatos con mayor capacidad expansiva presente en la toba blanca.

#### 4.1.2 Morfología de la toba volcánica

El análisis petrográfico permitió identificar el porcentaje aproximado de matriz y granos presente, empleándose la comparación visual por cartas comparativas; en dicho análisis se determinó que la muestra café se compone de alrededor de 60% de matriz y 40% de granos.

La matriz es de color café claro hasta café rojiza, inhomogénea, con algunas zonas más oscuras producto de oxidación (Fig. 28). Los granos son cristales de tamaños que van de 0.1 hasta 0.3 mm de tamaño, y ocasionalmente algunos fenocristales de hasta casi 1 mm de tamaño. La figura 30 muestra la misma imagen de la figura 29, pero con ayuda de la luz polarizada, se reconoce que los principales cristales son plagioclasas (Plg) y cuarzos (Cz), además de pocos feldespatos alcalinos como la albita y algunos minerales opacos. Se reconoce los cristales situados dentro de una matriz vítrea (M) que aparece opaca bajo la luz polarizada.



*Figura 28. Petrografía de toba café vista con luz natural.*

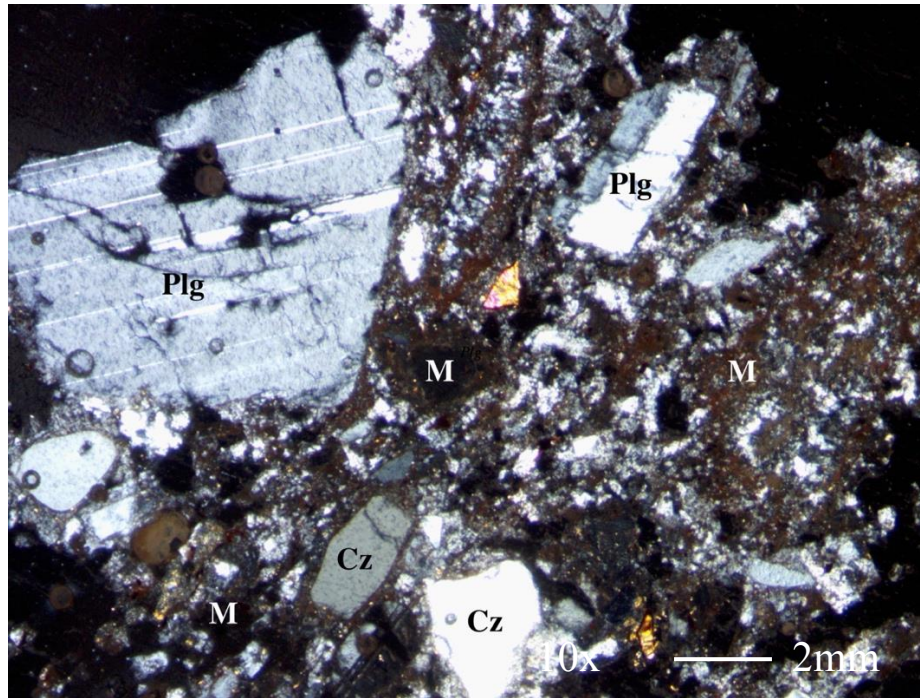


Figura 29. Petrografía de toba café vista con luz polarizada.

La petrografía de la toba blanca, por otro lado, se determinó su porcentaje de aproximación alrededor de 70% de matriz y 30% de granos, según la serie de imágenes tomadas en el microscopio y las cartas comparativas. La matriz es de color crema claro hasta rosada, poco homogénea, y con menos poros visibles en comparación con la muestra de la toba café (Fig. 30). Los granos son cristales de tamaños que van de 0.1 hasta 0.3 mm de tamaño, y al igual que en la muestra anterior llegan a aparecer algunos fenocristales de hasta más de 1 mm de tamaño. En la figura 31 se observa la imagen con ayuda de la luz polarizada, donde se reconoce que los principales cristales son cuarzo (Cz), plagioclasas, además de feldespatos alcalinos (sanidina), y algunos minerales oscuros muy pequeños, así como algunos minerales opacos ferromagnesianos, aparecen aisladamente.

Debido a la gran cantidad de matriz, la textura de la roca es matriz *soportado*, lo que significa que los cristales están embebidos en la matriz sin contacto entre ellos; al tratar con este tipo de materiales cerámicos, la importancia en identificar la colocación de los granos en la matriz, puede llegar a ser vital para conocer el nivel de cohesión interno de un cerámico, ya que, si los granos se encuentran muy separados a la matriz, existirá una menor cohesión en el material y por ende, tenderá a sufrir mayor fragmentación como consecuencia de algún impacto (Lara et al., 2021).



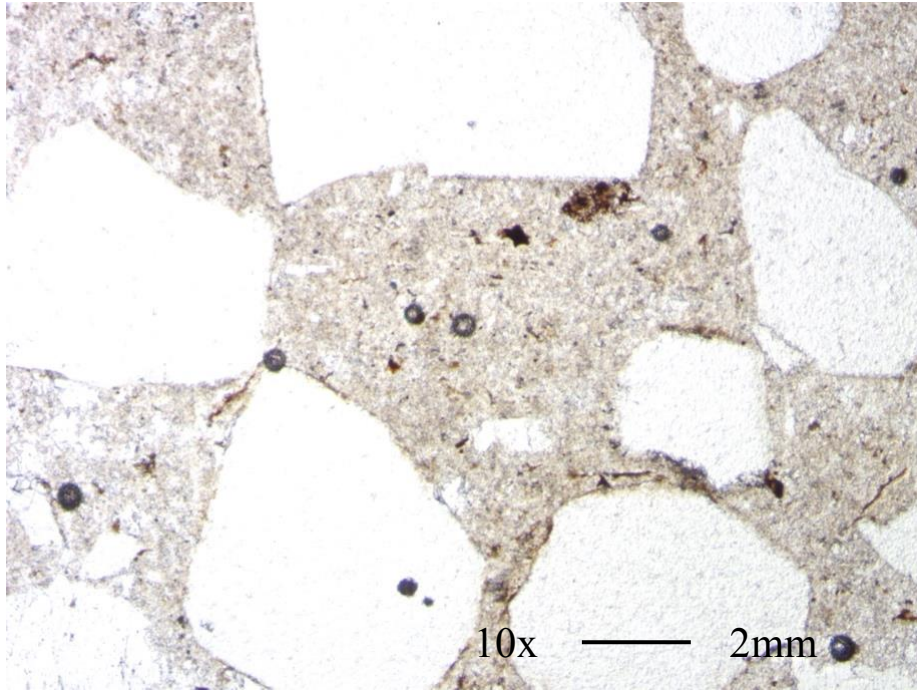


Figura 30. Petrografía de toba blanca vista con luz natural.

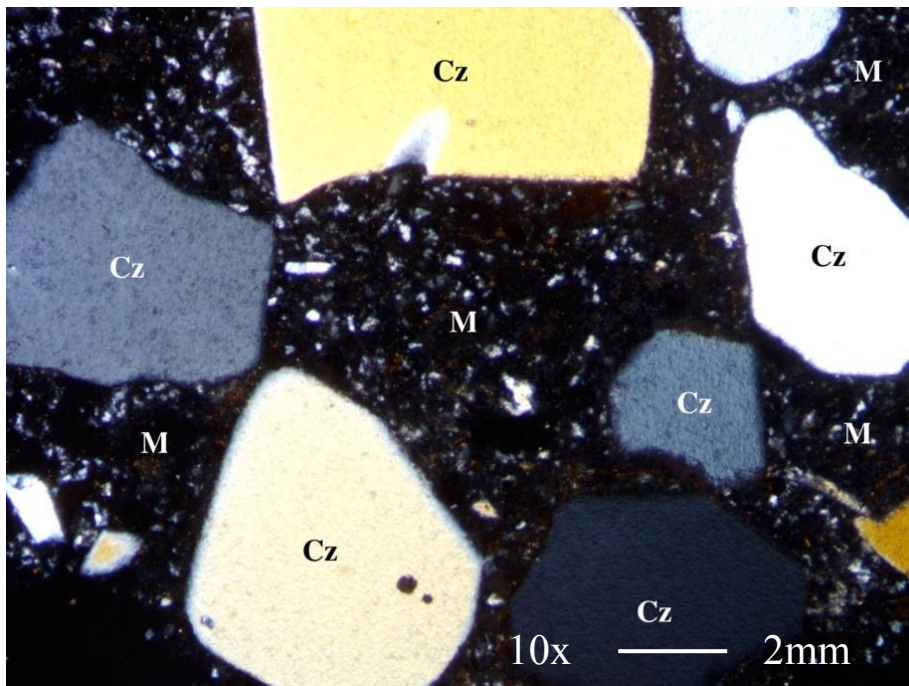


Figura 31. Petrografía de toba blanca vista con luz polarizada.

En resumen, los minerales encontrados corroboran los resultados obtenidos por la difracción de rayos X, la mayoría de las imágenes mostraron los granos de plagioclasas como los cuarzos y feldespatos como la sanidina. En cuanto a la morfología y posicionamiento de los granos a su matriz, no se observan separaciones que pudieran generar defectos morfológicos, además, que las petrografías obtenidas muestren este embebimiento de los granos en la matriz permite aseverar que su acomodo y posición mineralógica les confiere a ambas tobas la cohesión necesaria para fungir como un material cerámico.

Los resultados de la petrografía y de la difracción de los rayos X permiten ver que, aunque las fases mineralógicas reconocibles en los difractogramas son muy parecidas, teniendo al cuarzo como fase principal, seguido de las sanidinas (plagioclasas), bajo el microscopio se ve claramente que están mejor desarrollados (cristalizados) los cuarzos en la toba blanca, mientras que en la toba café los cristales de las sanidinas son más grandes. Un aspecto muy importante y que le da la diferencia de los colores a las rocas estudiadas, es la presencia de minerales arcillosos distribuidos en la matriz y que son relativamente frecuentes en la toba café, mientras que en la toba blanca son prácticamente inexistentes. La mezcla de una matriz vítrea junto a los minerales arcillosos (*smectitas*), causan las tonalidades café-marrones de la toba café, lo cual es igualmente visible bajo el microscopio, ya que mientras en la cantera blanca la matriz es totalmente vítrea y homogénea (aparece opaca (negra) con luz polarizada), en la toba café es muy heterogénea con microcristales de cuarzo, sanidina y fracción arcillosa dentro de la matriz vítrea.

#### 4.1.3 Densidad, porosidad y absorción de humedad

En la tabla 5 se presentan los resultados obtenidos por la prueba realizada en cada tipo de toba para conocer los datos referentes al nivel de absorción de humedad, densidad y porosidad de ambas muestras.

Tabla 10. Resultados obtenidos en prueba de absorción de humedad, densidad y porosidad de tobas.

| <b>TOBA</b> | <b>ABSORCIÓN (%)</b> | <b>POROSIDAD (%)</b> | <b>DENSIDAD (g/cm<sup>3</sup>)</b> |
|-------------|----------------------|----------------------|------------------------------------|
| TOBA BLANCA | 16.34                | 28.08                | 1.71                               |
| TOBA CAFÉ   | 10.69                | 21.67                | 2.02                               |

Como se observa, la toba blanca resultó ser la más porosa de estos dos especímenes con una diferencia aproximada del 7% y, por ende, también es la que más puede absorber. El resultado de la densidad, por lo contrario, se muestra a la cantera café como la más densa; estos resultados van de acuerdo con los resultados obtenidos por López Doncel et al. (2016).

## 4.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS Y DE LAS SOLUCIONES CONSOLIDANTES

### 4.2.1 Morfología y composición química de las nanopartículas de sílice

A continuación, se presentan las imágenes obtenidas en el microscopio electrónico de barrido para observar la morfología y tamaño de las nanopartículas de sílice obtenidas.

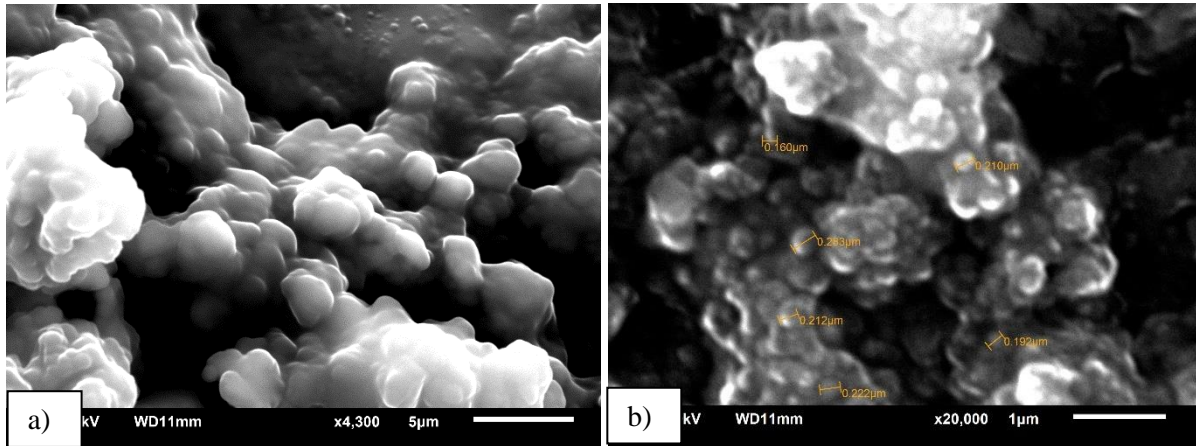


Figura 32. Imágenes de nanopartículas de sílice obtenidas por MEB mostradas a: a) 4300 X y b) 20,000 X

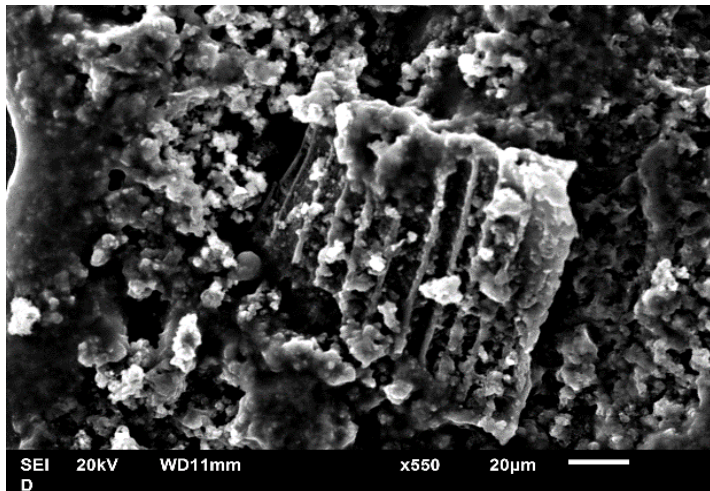
En la figura 32 a) se observan las nanopartículas de sílice obtenidas por el método Stober mencionado anteriormente. En estas imágenes se aprecia la morfología semiesférica de las nanopartículas, posiblemente por el catalizador de dilaureato de dibutil estaño que permite formar este tipo de esferas, a diferencia de los catalizadores ácidos (Hidalgo, 2018).

En la figura 32 b) se muestran las nanopartículas obtenidas con mediciones de algunas esferas, en base a esta y otras imágenes obtenidas en diferentes locaciones de la muestra observada se obtuvo un promedio en el tamaño obtenido, dando como resultado un tamaño de 213 nm aprox. Resultado beneficioso para el tamaño de nanopartículas que se esperaba ya que, esta fue la razón específica por la que se propuso la variación en cuanto a las relaciones molares de los reactivos utilizados, a diferencia de los propuestos por el método Stober que han mostrado obtener nanopartículas con dimensiones mayores.

Luego de analizar en mayor profundidad las nanopartículas obtenidas, se observó un fenómeno de aglomeración inusual en estas nanopartículas; esto es apreciado en la figura 33 donde se puede

observar cómo se van afilando entre ellas como cadenas lineales en un área cuadrada. Esta manera de aglomeración ha sido estudiada e identificada anteriormente.

Existe una gran diversidad de estructuras de nanopartículas de sílice, pudiendo diferenciar dos grupos bastante representativos cuando se emplean los reactivos propuestos en esta investigación, aquellas que presentan una estructura tridimensional, como la estructura MCM-48 (estructura cúbica), o bidimensional como la MCM-41, las cuales presentan una estructura hexagonal. La estructura cúbica MCM-48 logra acomodarse cuando se conforman nanopartículas con dimensiones entre 50 y 300 nm; a diferencia de la estructura hexagonal que usualmente se conforma de nanopartículas con dimensiones menores (Espinoza, 2015).

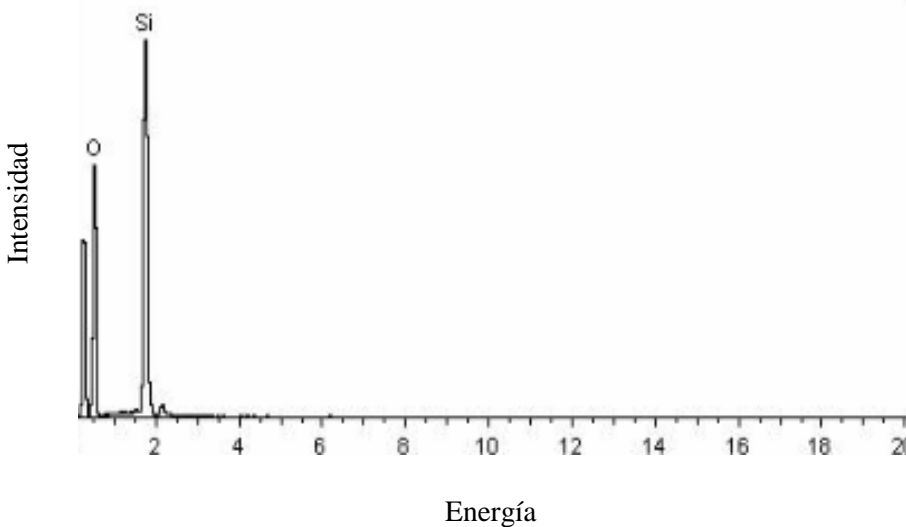


*Figura 33. Imagen de aglomeración de las nanopartículas de sílice con estructura cúbica.*



Para lograr caracterizar el material en cuestión también se realizó el análisis por EDS para identificar los elementos que componen las nanopartículas obtenidas. En la figura 34 se observa el espectro de EDS que confirma la presencia de oxígeno y silicio únicamente en la composición de las nanopartículas elaboradas en el estudio, por ende, se confirma la composición química para su utilización en el consolidante NANO-TS. También se identificó el porcentaje en peso de cada elemento, siendo el silicio un 64.92% y el oxígeno un 35.08%.

El estudio por EDS también fue de importancia para conocer si se eliminaron por completo los solventes de la solución de nanopartículas, ya que se optó por un tratamiento térmico para eliminar dichos residuos que pueden ser perjudiciales a la hora de emplear el consolidante en la piedra.



*Figura 34. Espectro de EDS de las nanopartículas de sílice obtenidas.*

### 4.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS CONSOLIDANTES FORMULADOS

En el siguiente apartado se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de los geles denominados como NANO-TS y PDMS-TS. Se describen los tiempos de gelación de cada consolidante para formar el alcogel y por último el xerogel, además de presentar imágenes sobre el nivel de fragmentación de cada xerogel.

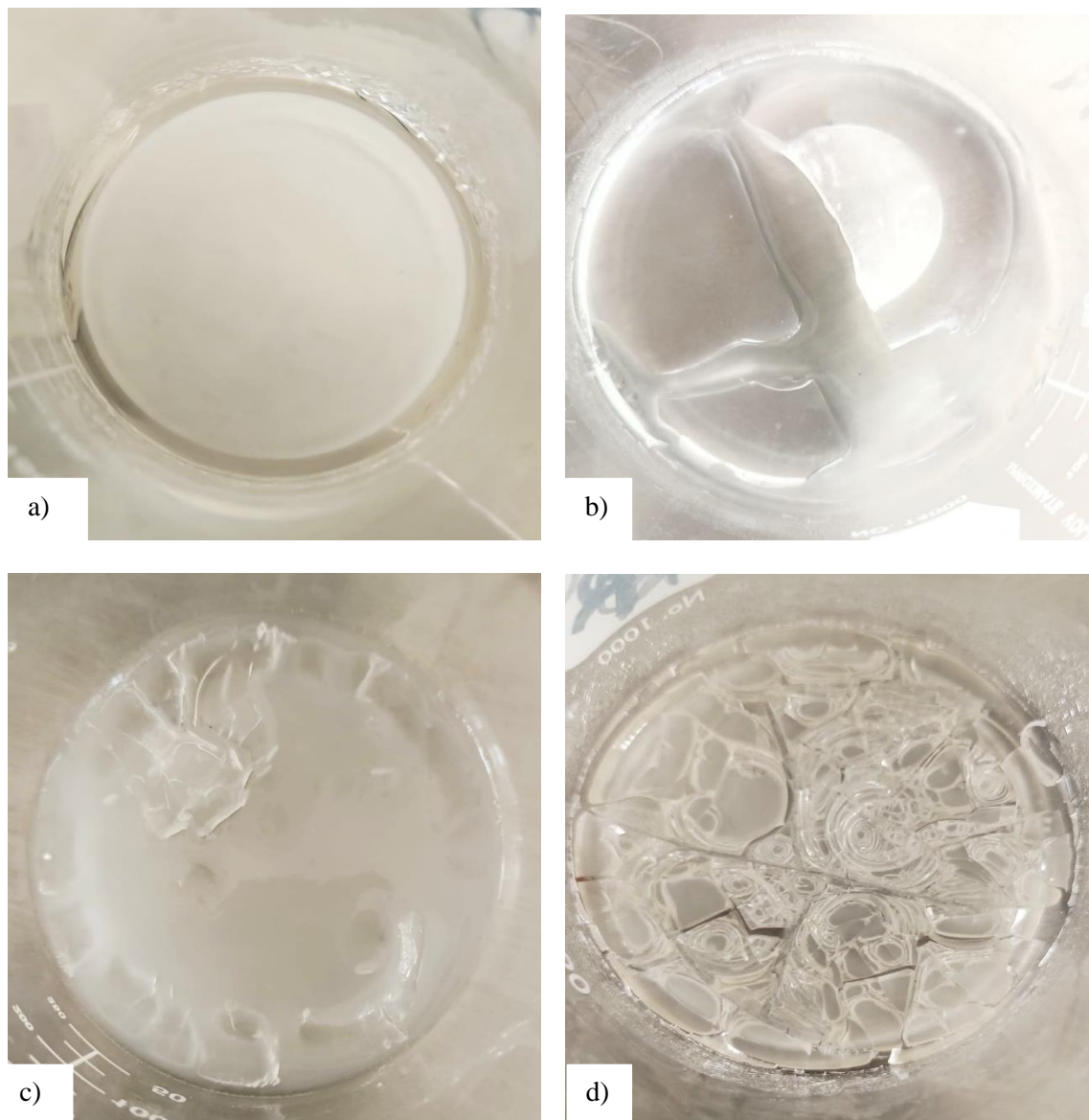
#### 4.3.1 Tiempo de secado de geles y evaluación visual de la fragmentación

La forma en cómo trabaja el consolidante una vez que los solventes son evaporados del sistema es un acercamiento que permite conocer cómo funcionará dicha solución dentro de la piedra, siendo uno de los parámetros más importantes el tiempo de gelación de la solución para formar el alcogel en el interior poroso, y después, el nivel de fragmentación o craquelado del xerogel ante las diversas fuerzas de contracción cuando se evaporan por capilaridad dichos solventes.

Después de dejar los consolidantes NANO-TS y PDMS-TS en sus vasos de precipitado sellados con Parafilm perforado por pequeñas aberturas se detectó que el consolidante NANO-TS tardó 3 días en gelificar por completo, mientras que el PDMS-TS tardó hasta 5 días para crear el gel esperado. Se obtuvo una diferencia a considerar de otros estudios como Ksinopolou et al. (2016), donde reportan que cuando se emplea el DBTL como catalizador entre el 1 y el 2% en relación con la cantidad empleada de TEOS, la gelificación tarda únicamente dos días. Esta diferencia de gelación de ambos geles puede deberse a la cantidad de aditivo añadido en cada uno, si bien el consolidante contó con 1.5% de nanopartículas en su composición, el consolidante PDMS-TS poseía 20% de polidimetil siloxano, lo que podría explicar la prolongación de 3 días más en formar el alcogel.

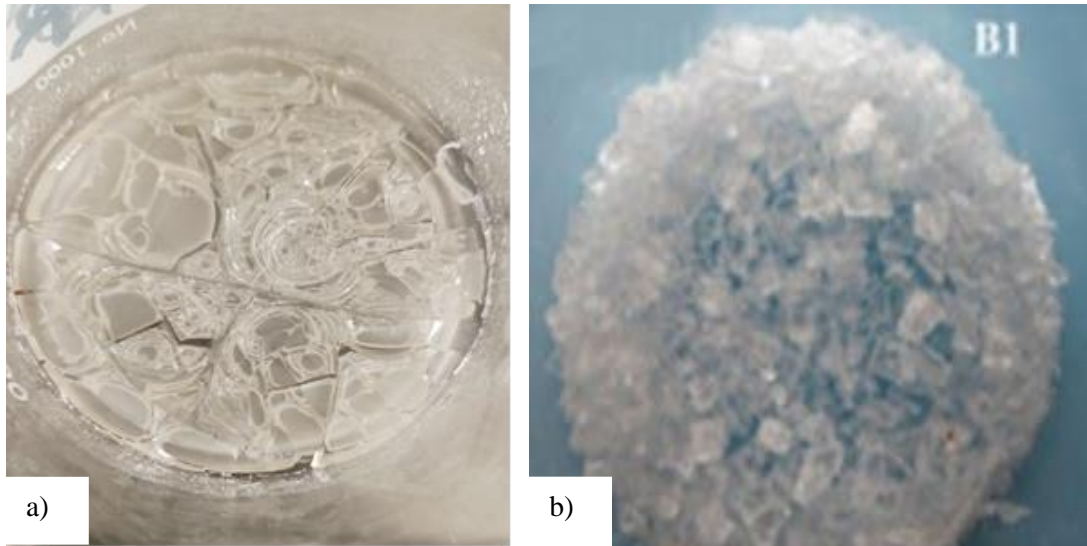
Una vez formados ambos geles se mantuvieron en el horno a 80°C y se mantuvieron en observación cada hora hasta 5 horas como lo plantean Zornoza-Indart (2013) para conocer el nivel de fragmentación de dichos geles. Como era de esperarse, el consolidante con polidimetil siloxano le confirió al consolidante una mayor flexibilidad y por ende, fragmentó únicamente en 3 partes después de las 5 horas totales, a diferencia del consolidante con nanopartículas que, aunque tampoco sufrió una gran fragmentación, si *craqueló* (agrietó) en mayor medida; tales datos son de utilidad para ser relacionados en la evaluación de las muestras consolidadas y afirmar si realmente el nivel de craquelado es indicativo o no de una correcta consolidación en el interior de la piedra.

En la figura 35 se observan las imágenes de los geles NANO-TS (fig. 35 c y d) y PDMS-TS (fig. 35 a y b) después de la evaporación a temperatura ambiente y 5 horas después del tratamiento térmico.



*Figura 35 Alcogeles y xerogeles formados A) Consolidante PDMS-TS 5 días después de secado. B) Consolidante PDMS-TS después de 5 horas en tratamiento térmico. C) Consolidante NANO-TS 3 días después del secado. D) Consolidante NANO-TS después de 5 horas en tratamiento térmico.*

De acuerdo con Meléndez (2017) y Salazar Hernández et al. (2010), el poder consolidante de la solución no puede ser tan eficiente si al secar fragmenta demasiado. Es importante mencionar que cuando se evaporan los solventes las diferencias en la evaporación por capilaridad hacen que el gel se fragmente, como cualquier consolidante comercial eficiente, sin embargo, estos autores afirman que, si la fragmentación es considerablemente alta, la consolidación no se efectuará correctamente.



*Figura 36 a) Consolidante NANO-TS. b) Consolidante NANO-SILICA obtenido por Ksinopolou (2016). Fragmentación de ambos consolidantes después de 5 horas en el horno a 80°C.*

Como se puede observar en la figura 36 a), el consolidante formulado en esta investigación por el precursor TEOS y las nanopartículas de sílice como aditivo si tuvo una fragmentación notoria, pero a diferencia de otros consolidantes con esta formulación, como lo fue el consolidante elaborado por Ksinopolou (2016) (fig. 36 b), éste fragmentó en menor medida después de las 5 horas transcurridas por el tratamiento térmico. La diferencia de estos consolidantes se basa desde la relación molar para la síntesis de las nanopartículas, como la proporción en volumen entre el precursor y las nanopartículas, dando un mejor resultado el consolidante NANO-TS en cuanto a su fragmentación.

#### 4.4 EFICACIA CONSOLIDANTE DE LOS GELES FORMULADOS

En el siguiente apartado se muestra la eficacia del tratamiento realizado en las muestras consolidadas por el consolidante NANO-TS (consolidante a base de TEOS y nanopartículas de sílice) y el consolidante PDMS-TS (consolidante a base de TEOS y polidimetil siloxano), respaldando con pruebas analíticas que determinarán si las modificaciones que resultaron de las probetas consolidadas, muestran un beneficio en comparación con las probetas sin ningún tratamiento. Para concluir dicho apartado se menciona la discusión de dichos resultados para resaltar las posibles inherencias del por qué se obtuvieron tales efectos.

##### 4.4.1 Evaluación del proceso de consolidación

Al obtener los dos consolidantes formulados como se especificaron en el capítulo anterior, se decidió realizar la consolidación de las probetas deterioradas por medio de la inmersión en cada una de las soluciones consolidantes. Esta metodología fue empleada correctamente hasta obtener la absorción que cada probeta necesitaba. En la figura 37 se muestra el grado de absorción de cada consolidante por hora en cada una de las probetas

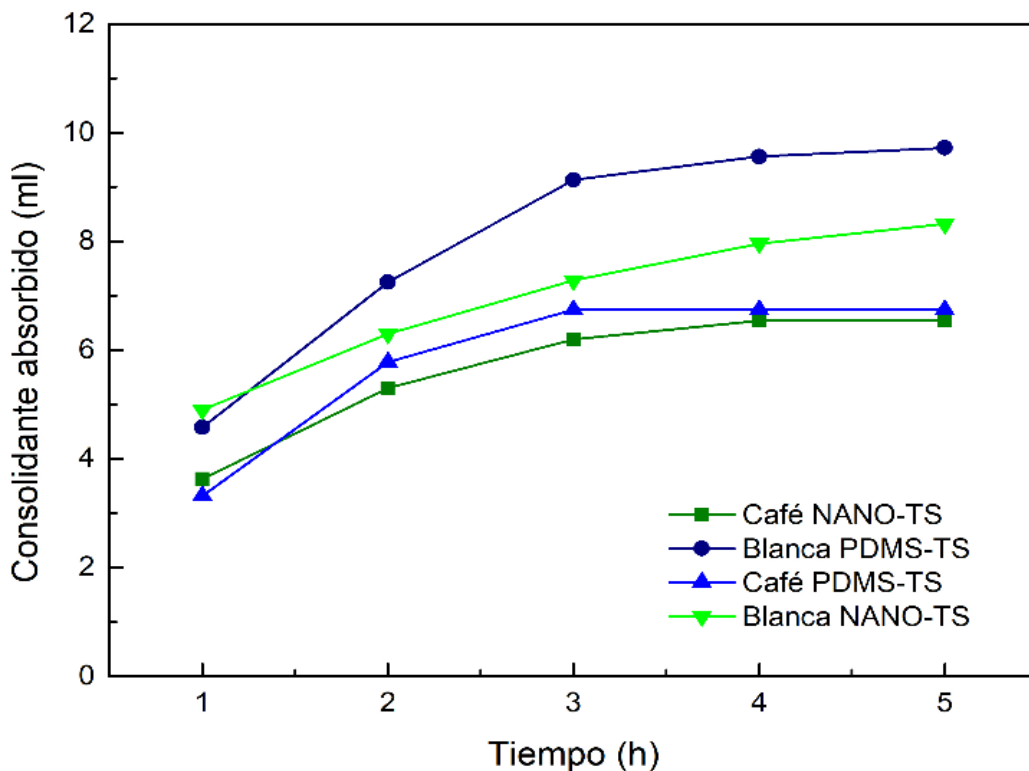


Figura 37. Mililitros absorbidos de consolidantes empleados durante el proceso de consolidación de toba blanca y café.

Con base en la prueba de absorción realizada al inicio de la investigación se conocía que el porcentaje de absorción de la toba blanca era del 16.34% mientras que el de la toba café era de tan solo 10.69%. Considerando los volúmenes de cada probeta, se obtuvo que las muestras de toba blanca debían absorber aprox. 10.43 ml. Al analizar los resultados obtenidos y registrados en la figura 38, se observa que en la toba blanca casi se logra la absorción necesaria del consolidante PDMS-TS; sin embargo, con el consolidante NANO-TS de los 10.43 ml que podía absorber, absorbió 8.32 ml, siendo una cantidad aún considerable para la consolidación.

En el caso de la toba café este podía absorber aprox. 6.80 ml; los resultados muestran que ambos consolidantes lograron ser absorbidos hasta la cantidad necesaria.

Si bien al notar la cantidad de ml que se absorbieron se podría pensar que las probetas blancas tuvieron una mayor absorción de cada consolidante, fue realmente la toba café la que logró acercarse a la absorción necesaria. En la tabla 6 se presenta el porcentaje de absorción de los consolidantes por cada una de las probetas.

*Tabla 6. Porcentaje de absorción del consolidante por cada probeta de toba volcánica.*

| PROBETAS              | PORCENTAJE DE ABSORCIÓN LOGRADO |
|-----------------------|---------------------------------|
| Toba blanca / NANO-TS | 79.76%                          |
| Toba blanca / PDMS-TS | 93.19%                          |
| Toba café / NANO-TS   | 96.17%                          |
| Toba café / PDMS-TS   | 99.11%                          |

La cantidad de microporos presentes en cada una de las tobas volcánicas influye en la absorción de cada toba volcánica, por ello es necesario conocer con cuantos microporos se cuentan en cada tipo de toba, ya que estos son los que dificultan la penetración debido a su pequeño tamaño. De acuerdo a estudios previos, la toba blanca tiene 3 veces más cantidad de microporos que la toba café (López-Doncel et al., 2016). Esto explica el bajo porcentaje de absorción de la toba blanca.

#### 4.4.2 Nivel de penetración del consolidante en probetas de toba

En la figura 38 se aprecian las medidas obtenidas en las probetas consolidadas por la solución PDMS-TS, mostrándose la cara transversal de cada probeta, siendo la figura 38 a) la toba blanca y la figura 38 b) la toba café. Dichas muestras lograron mostrar una penetración de 1 y 2 cm aprox.

Cuando se consolidan materiales pétreos por inmersión, se logra apreciar visiblemente la absorción por capilaridad de cada probeta (Graziani et al., 2017). Esto es un indicador de la posible medida que las muestras alcanzaron a profundizar desde la superficie hasta el interior de cada probeta.

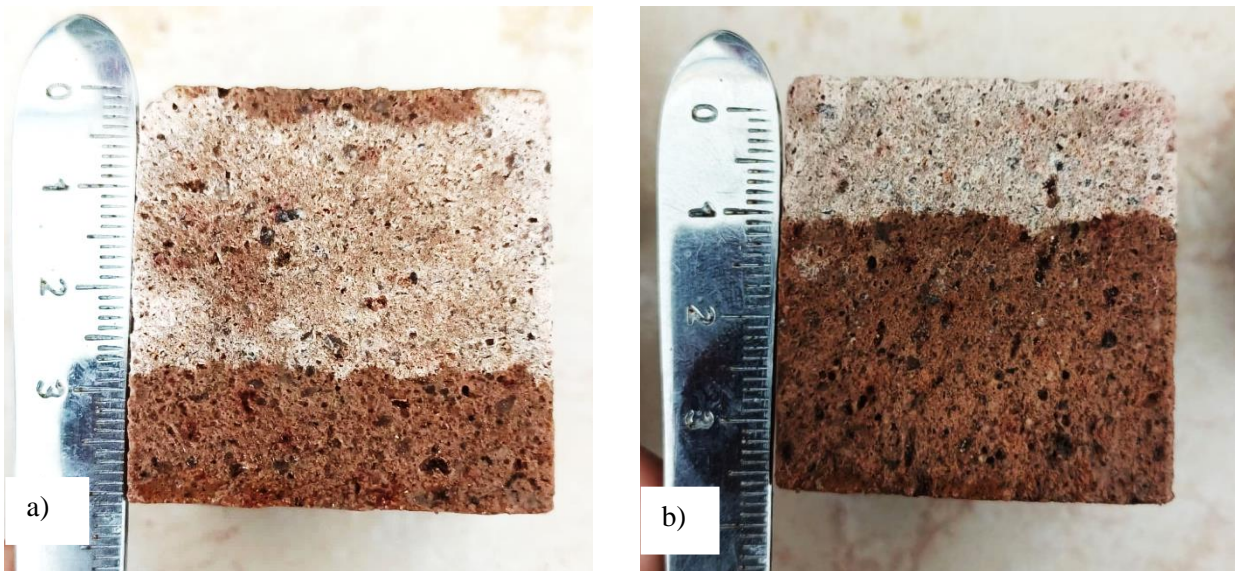


Figura 38. Nivel de penetración del consolidante PDMS-TS. a) toba blanca. b) toba café.



A diferencia de las probetas consolidadas por la solución NANO-TS, donde no se logró apreciar visiblemente cuanto consolidante logró penetrar al interior, esto no significa que la solución no penetrara en las muestras empleadas, pero puede ser un indicador de que la solución sí haya provocado alguna película superficial que se observa en la figura 39 a) y b), quedando un taponamiento entre la superficie y el interior de la piedra, evitando que la solución consolidante penetrara en los microporos más internos de la probeta. Este taponamiento ocurrió por dos posibles razones: al producirse una aglomeración de las nanopartículas estas fungieron como película cubriente en la superficie, o bien, el tamaño de nanopartículas fue incluso mayor a los microporos más nanométricos que interconectan en el interior de la probeta.

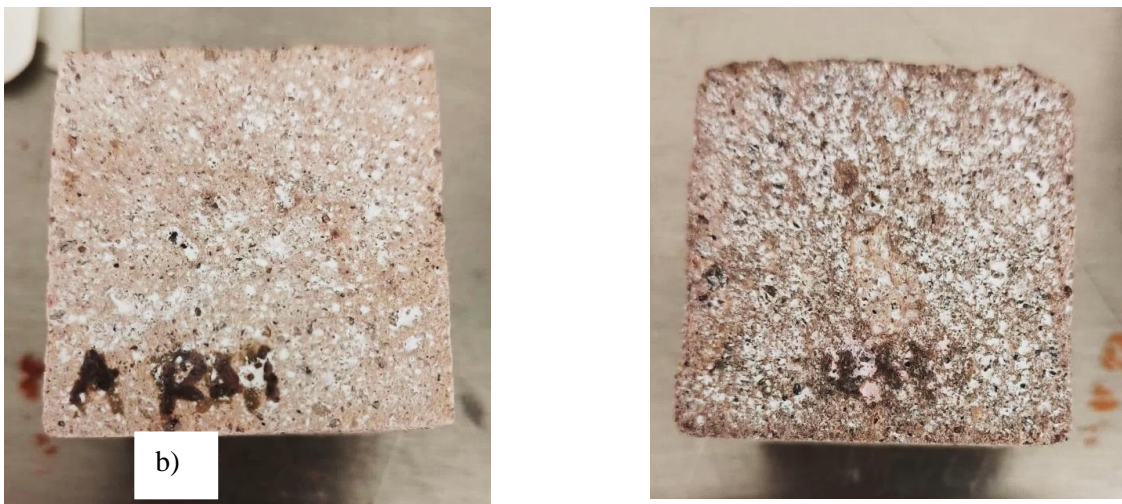


Figura 39. Capa superficial provocada en la cara superior de las probetas consolidadas con NANO-TS. A) toba blanca. B) toba roja.

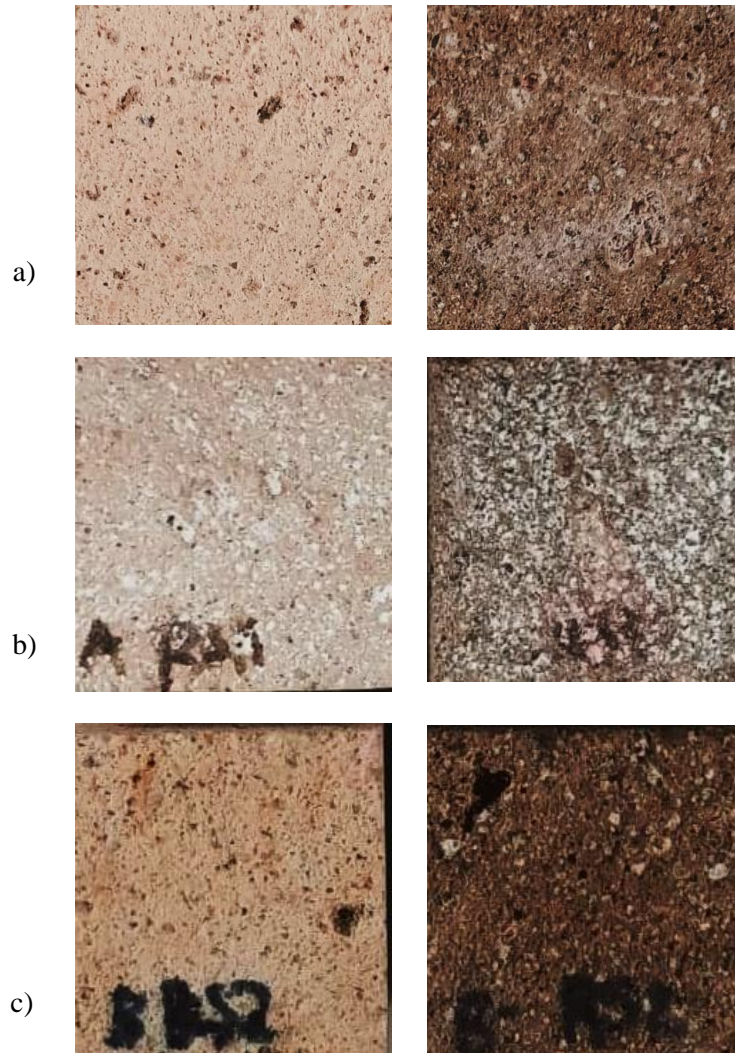
Esta aglomeración que se ve físicamente en las caras superficiales de ambas probetas consolidadas con NANO-TS tienen relación con el resultado obtenido por Briseño (2019), al emplear distintos porcentajes de nanopartículas de sílice en sus formulaciones consolidantes, encontrando que mientras más aumentaba el contenido de nanopartículas, mayor era la aglomeración en superficie. Esta aseveración también se la atribuyó a otros resultados donde afirma que la aglomeración de nanopartículas no permitió que se consolidara hasta los microporos más pequeños de la toba volcánica.

Sin embargo, Gemelli et al., (2021) han generado una buena penetración del consolidante sobre tobas volcánicas empleando nanopartículas de sílice en una formulación al 2%. Su investigación muestra una penetración en las probetas empleadas de hasta 3 cm; la diferenciación más notoria en su estudio es el uso de nanopartículas comerciales con dimensiones de 40 nm. Por lo que se podría inferir que



el tamaño de nanopartículas sigue teniendo un mayor peso a la hora de explicar el nivel de penetración en este tipo de formulaciones.

Se realizó un registro fotográfico (fig. 40), de las muestras consolidadas para hacer una comparación con probetas que no poseían ningún tratamiento.



*Figura 40. Probetas sin y con tratamiento. a) Probetas de control sin tratamiento. b) Probetas consolidadas por NANO-TS. c) Probetas consolidadas por PDMS-TS.*

Las muestras consolidadas por el consolidante PDMS-TS, muestran un ligero oscurecimiento en las superficies, es mucho más notorio el cambio cromático provocado en las muestras tratadas por la solución NANO-TS, donde se observa esta posible película superficial, esta diferenciación cromática solo se aprecia en la cara superficial de las probetas y se muestra como una película blanquecina que tapa alguno de los macroporos mostrados en la superficie de dichas caras.

#### 4.4.3 Evaluación morfológica de las tobas por microscopio electrónico de barrido

Las imágenes obtenidas por el microscopio electrónico de barrido se presentan en la figura 41, en la cual se observa la morfología de la toba café a 35X en distintos procesos de la metodología.

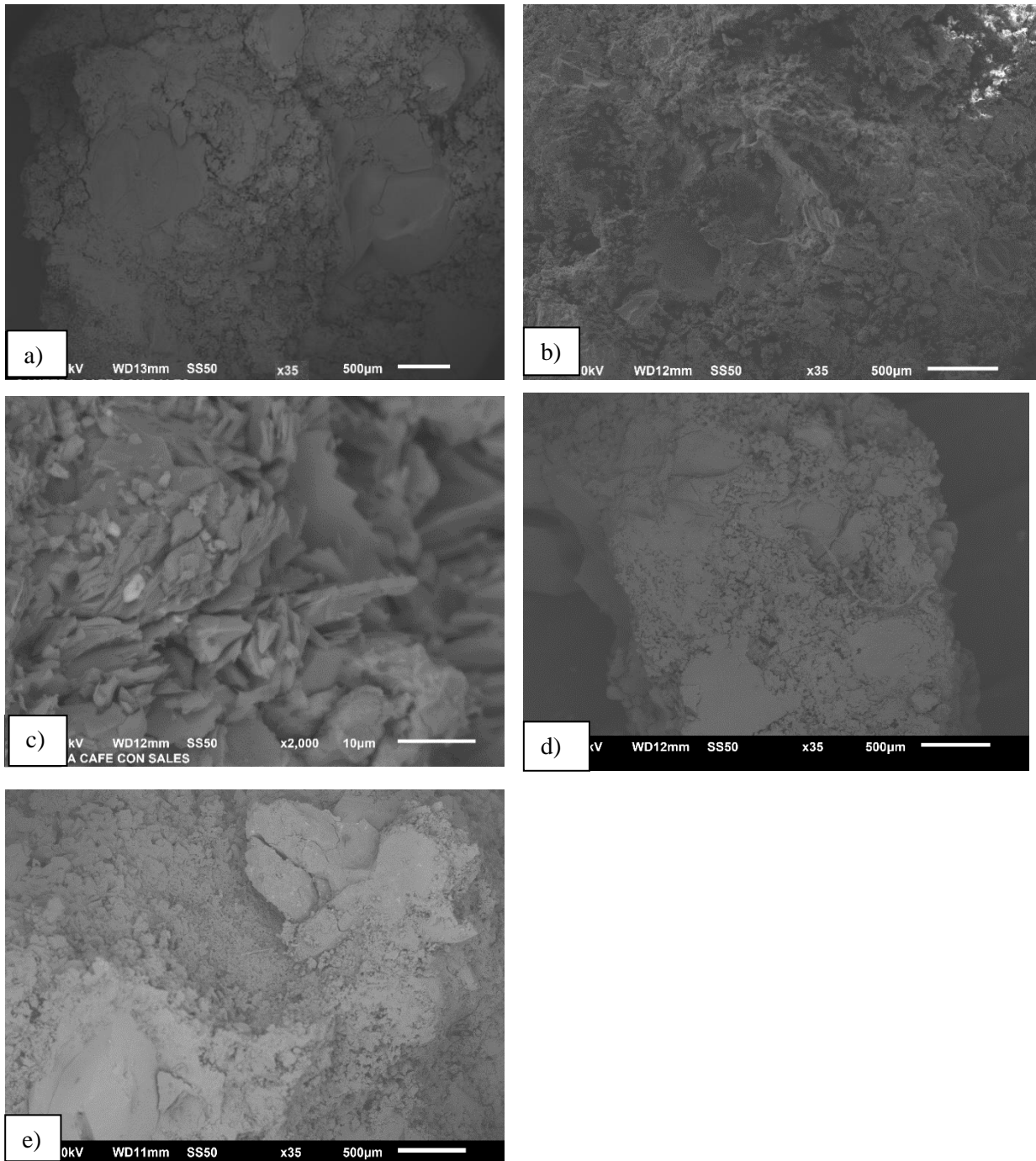


Figura 41. Imágenes por el MEB de toba café. a) Muestra de control b) muestra degradada c) acercamiento de la imagen al estrato pétreo con sales de sulfato de sodio d) muestra consolidada con NANO-TS y e) muestra consolidada con PDMS-TS.

La figura 41 a) presenta la muestra de control (sin tratamiento), esta presenta una matriz con superficie irregular y con ciertos granos de cuarzos, siendo el mineral mayoritario en estas muestras.

En la figura 41 b) se puede observar la misma matriz, esta vez mostrándose un poco más disgregada, con ciertas separaciones entre los mismos granos y la matriz. Posiblemente por el efecto de las sales dentro del material poroso, que si bien, al entrar en contacto las sales con el material pétreo interno, estas pueden comenzar a crear aberturas entre poros, o inclusive, entre los granos más grandes y la matriz (Siesgesmund, 2010). Para poder identificar si realmente son las sales las que estaban produciendo esta separación percibida en la imagen obtenida, se aumentó en la misma imagen a 2000 X para identificar la composición y morfología de esa zona.

La figura 41 c) muestra una las sales de sulfato de sodio en el interior. La figura 41 d) muestra la toba café consolidada por la solución NANO-TS, en esta imagen se puede apreciar una similitud con la figura 41 a) de la muestra de control donde aún no se encontraba degradada, puede apreciarse el material más compacto que la figura 41 c) donde se encuentra disgregada. La figura 41 e) refleja la micrografía tomada por la muestra consolidada con PDMS-TS, la cual refleja una cohesión del material poroso bastante parecida a la percibida por la figura 41 d) por lo que en esta toba no se observan diferencias importantes entre las dos muestras consolidadas con los dos distintos consolidantes.

Para confirmar la presencia de sales de sulfato de sodio en la figura 42 c) se realizó un análisis químico por EDS (fig. 42).

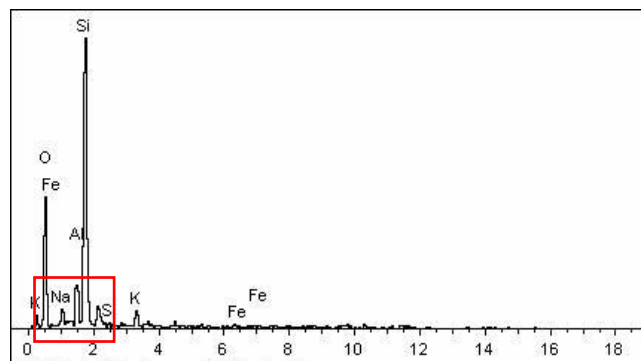


Figura 42. Espectro EDS de la muestra de toba con sales de sulfato de sodio.



“ESTUDIO DEL EFECTO CONSOLIDANTE DE UN ALCOXISILANO REFORZADO CON NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE  
APLICADO SOBRE TOBAS VOLCÁNICAS”

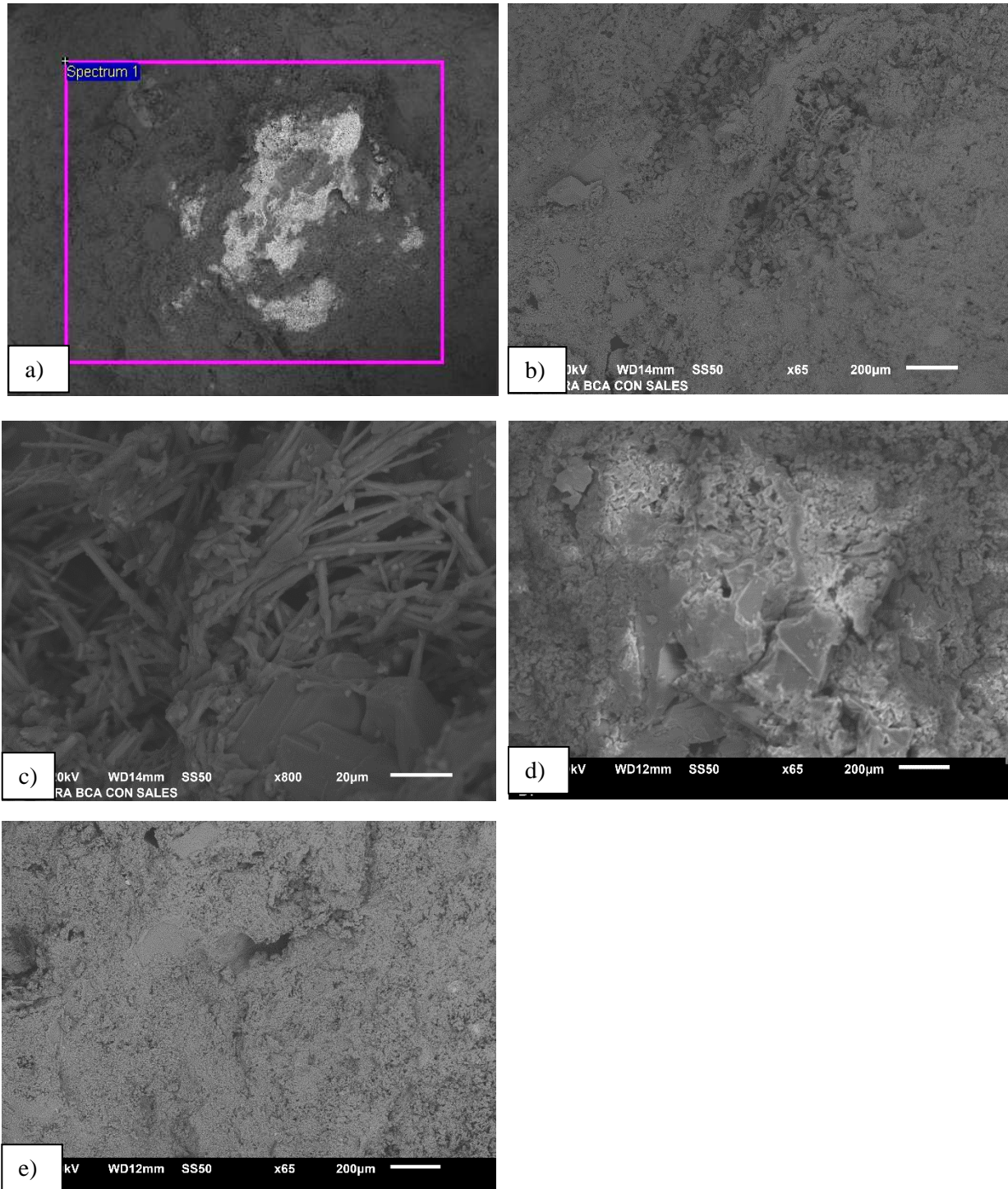


Figura 43. Imágenes por el MEB de toba blanca. a) Muestra de control b) muestra degradada c) acercamiento de la imagen b al estrato pétreo con sales de sulfato de sodio, d) muestra consolidada con NANO-TS y e) muestra consolidada con PDMS-TS.

La figura 43 presenta muestras las imágenes de la toba blanca, comenzando por la muestra estándar en la figura 43 a), donde, al igual que toba café, se muestra la matriz un poco irregular pero compacta, la figura 43 b) fue tomada de la muestra de cantera blanca con sales, aunque en la microscopía electrónica no se logra apreciar en gran medida la disgregación o separación de la matriz como en el caso de la cantera café, esto probablemente porque la toba café es más densa que la blanca, por ende la disgregación es más notoria en la café que la toba blanca que muestra mayor porosidad y menor cohesión interna. Para identificar las sales, al igual que el caso anterior, se tomó otra micrografía con 800 X, donde se aprecian algunas sales en menor tamaño, los filamentos alargados corresponden a los aluminosilicatos y las concentraciones en puntos conforman las sales del sulfato sódico (fig. 43 c).

La figura 43 d) corresponde a la muestra consolidada con NANO-TS, en este caso, la muestra se percibe mucho más compacta que como se percibe en la imagen 43 b) donde se había degradado por las sales inducidas, aunque aún se aprecian algunos huecos seguramente por el nivel de porosidad tan alto de esta toba. Por último, la figura 43 e) corresponde a la muestra consolidada con PDMS-TS donde en este caso, el nivel de cohesión en el sustrato se percibe un poco más compacto que en la imagen 43 d) a pesar de que ambas imágenes son la misma toba volcánica, por lo que probablemente el consolidante PDMS-TS cohesionó en mayor medida la toba blanca.

En conclusión, esta prueba permite observar la morfología del material para identificar la disgregación de la toba al deteriorarse y la compactación una vez consolidada, sin embargo, la técnica no puede asegurar que la probeta haya sido consolidada correctamente.

#### 4.4.4 Resistencia a la compresión uniaxial

Una vez realizado la evaluación de resistencia a compresión uniaxial se obtuvieron los resultados de las tobas blanca y café como probetas de control, es decir, las probetas que ayudaron a conocer la resistencia de ambas tobas volcánicas sin ningún tipo de alteración en su composición (fig. 44).

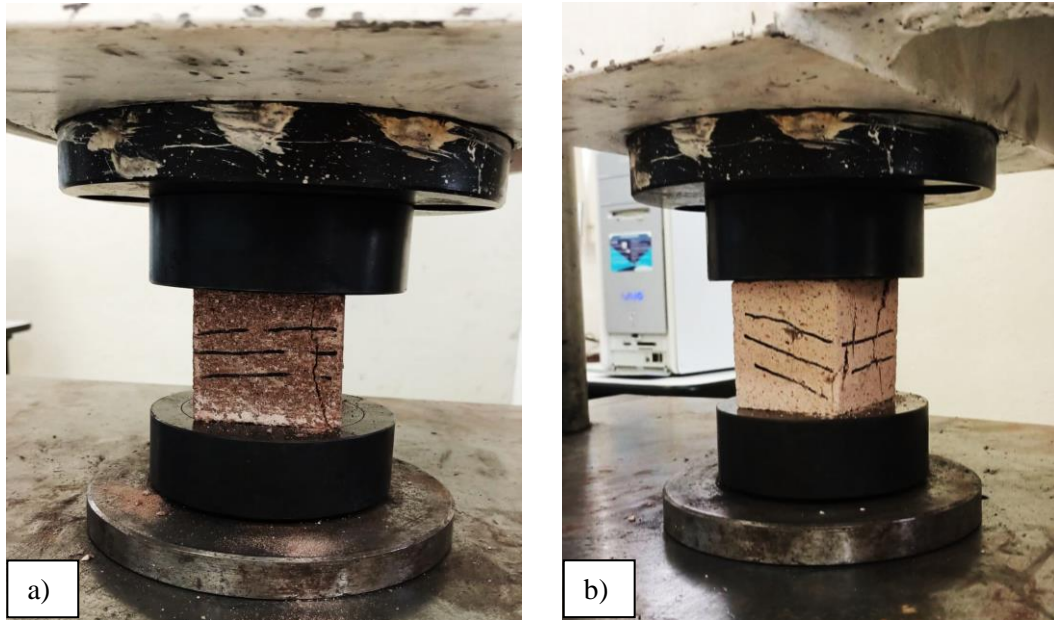


Figura 44. A) Probeta de toba café en la máquina universal para la prueba de compresión uniaxial. B) Probeta de toba blanca en la máquina universal para la prueba de compresión uniaxial.

Como se puede observar en la Tabla 7, la toba café tiene una resistencia mayor a la cantera blanca por un poco más de 4 MPa. Se realizó la misma prueba de resistencia de compresión uniaxial, pero esta vez, después de los 4 ciclos de cristalización de sales a las que fueron sometidas las muestras.

Tabla 7. Resistencia promedio a la compresión uniaxial de la toba blanca y toba café.

| PROBETAS                     | RESISTENCIA (MPa) |
|------------------------------|-------------------|
| Promedio de probetas blancas | 14.17 ± 1.2       |
| Promedio de probetas cafés   | 18.53 ± 1.4       |

Tabla 8. Resultados obtenidos de la resistencia a la compresión de la toba blanca y café previamente deterioradas.

| <b>PROBETAS</b>                                  |  | <b>RESISTENCIA (MPa)</b> |
|--|--|--------------------------|
| <b>Promedio de probetas blancas deterioradas</b> |  | 12.19 ± 0.4              |
| <b>Promedio de probetas cafés deterioradas</b>   |  | 13.25 ± 0.5              |

Los resultados en la tabla 8 muestran que en ambas tobas la resistencia mecánica disminuye debido al deterioro provocado en el interior por las sales cristalizadas. La toba blanca bajó únicamente 2 MPa de resistencia mientras que la café bajó casi 6 MPa. Probablemente por ser más densa y compacta, las sales rompen una mayor cantidad de canales porosos y terminan por ocasionar mayor daño, y, por ende, le confiere una menor resistencia mecánica.

En promedio de cada tipo de toba, la resistencia obtenida a la compresión uniaxial sigue siendo mayor en el espécimen café, a diferencia de la toba blanca que sigue mostrándose menos resistente. Inclusive, en la microscopía electrónica de barrido se logró observar una mayor disgregación en la toba café que en la toba blanca, después de los 4 ciclos de cristalización de sales.

Posterior al tratamiento de consolidación efectuado en ambas tobas volcánicas, con las dos soluciones formuladas, se evaluó nuevamente su resistencia a la compresión. Los datos obtenidos se presentan a continuación en las tablas 9 y 10.

Tabla 11. Resistencia promedio a la compresión de las probetas blancas consolidadas.

| <b>TOBA BLANCA</b>                                   | <b>RESISTENCIA (MPa)</b> |
|--|--------------------------|
| <b>Promedio de probetas consolidadas con NANO-TS</b> | 11.80 ± 3.1              |
| <b>Promedio de probetas consolidadas con PDMS-TS</b> | 16.15 ± 2.9              |

Tabla 10. Resistencia promedio a la compresión de las probetas cafés consolidadas.

| <b>TOBA CAFÉ</b>                                     | <b>RESISTENCIA (MPa)</b> |
|--|--------------------------|
| <b>Promedio de probetas consolidadas con NANO-TS</b> | 23.05 ± 3.1              |
| <b>Promedio de probetas consolidadas con PDMS-TS</b> | 26.04 ± 3.2              |

Tomando en cuenta los resultados obtenidos en los 3 exámenes de resistencia a la compresión uniaxial, se puede observar que efectivamente el consolidante PDMS-TS logró devolver la resistencia perdida e incluso aumentar la resistencia inicial; este resultado se debe a los enlaces creados por el polidimetil y los tectosilicatos de la toba, ya que el polidimetil siloxano otorga una resistencia mecánica una vez que logra los enlaces necesarios en el material pétreo. Sin embargo, es muy importante las diferenciaciones que se tienen en cada tipo de toba; ya que el mismo consolidante no funcionó igual en las dos tobas estudiadas. Si bien no se cuentan con diferencias muy fuertes mostradas en su composición mineralógica, ya que provienen de la misma familia de la *cantera ignimbrita*, si se cuentan con diferenciaciones muy marcadas en cuanto a su porosidad, densidad y tamaños de micro y macro poros.

Para representar gráficamente el cambio de la resistencia en MPa de las probetas después los procesos explicados y después de cada tratamiento consolidante se presentan la figura 45.



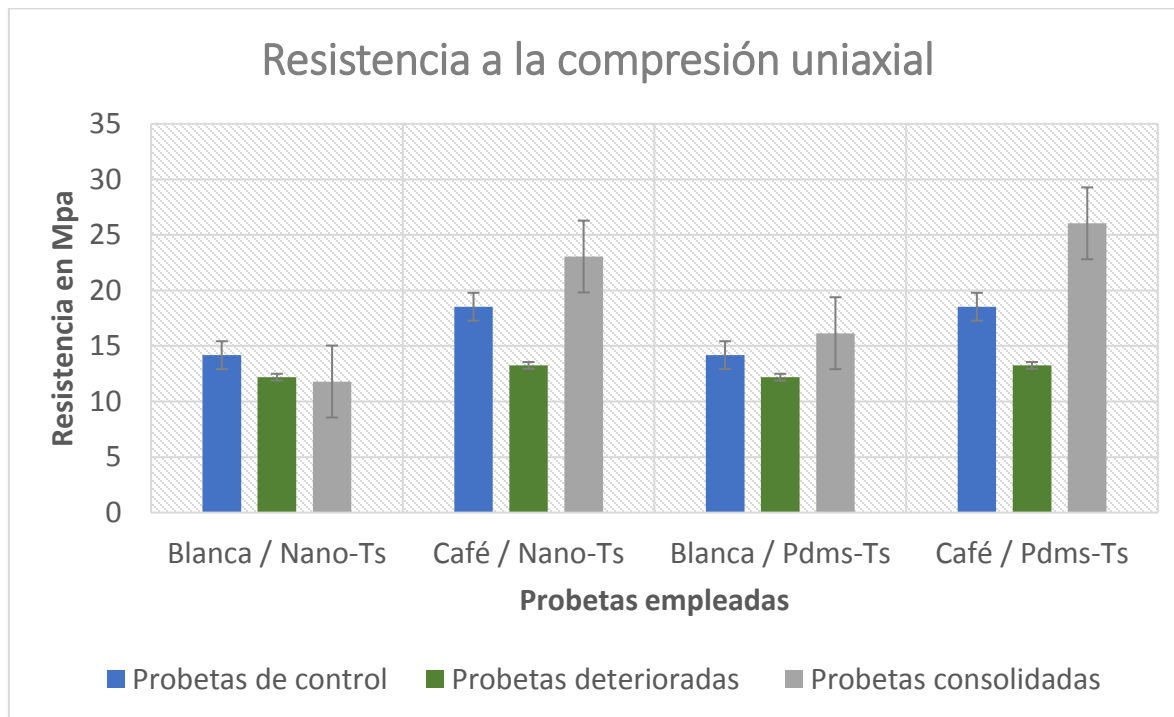


Figura 45. Resistencia a la compresión uniaxial de probetas de control, degradadas y consolidadas.

La presencia de los consolidantes en el interior de las probetas lograron conferirles de una mayor resistencia mecánica, a excepción de las probetas blancas tratadas con el consolidante NANO-TS, estas probetas poseían una resistencia de 14.17 MPa, al deteriorarse estas bajaron un 14% y al ser tratadas con el consolidante NANO-TS volvieron a bajar a 3%; es posible que este resultado tenga que ver con la relación de las sales inducidas en las probetas y su interacción con este consolidante, considerando que esta es la toba más porosa de los especímenes tratados, y por el aumento de peso en ambas tobas en cada ciclo, se conoce que la toba blanca fue la que más peso ganó en los 4 ciclos de sales, por lo que es la toba blanca la que debió poseer mayor cantidad de cristales de sales en su interior.

Al tener este resultado en la compresión uniaxial es posible inferir que los cristales de sales no permitieran que se crearan los enlaces suficientes para conferir una mayor cohesión en el interior de las probetas blancas, a diferencia de la toba café con este mismo consolidante que sí aumentó su resistencia mecánica.

Sobre el consolidante PDMS-TS, este permitió aumentar en ambas tobas volcánicas la resistencia mecánica, empezando por la blanca, esta aumentó un 13% mientras que en la café se aumentó hasta un 40%; al igual que con el consolidante NANO-TS se obtuvo un resultado superior al tratar la toba

café, que a la toba blanca; por lo que la hipótesis de que la porosidad, y la interacción de la cantidad de sales con el consolidante empleado tenga que ver con los resultados obtenidos, se refuerza.

Por otro lado, tomando como referencia el resultado obtenido por Pérez (2017), sus resultados en la compresión uniaxial varían al tratarse de un silicato de etilo sin ningún aditivo, el cual no marcó ninguna mejoría notoria en dicha prueba y al trabajar con un polidimetil siloxano como base de consolidante, éste generó un decremento en la resistencia a la compresión uniaxial, debido a que la silicona en un porcentaje alto genera fragilidad en el material, por ende, es posible afirmar que el uso del polidimetil en un 20% como se usó en el consolidante PDMS-TS del presente estudio, genera beneficios significativos en la resistencia a la compresión uniaxial.

#### 4.4.5 Resistencia al deterioro por sales de sulfatos

La figura 46 muestra la cantidad de ciclos totales que resistió cada una de las tobas antes de mostrar alguna fragmentación o disgregación en el sustrato pétreo. Esta prueba fue realizada para conocer su resistencia de las probetas de control, es decir, las probetas sin ningún tratamiento realizado.

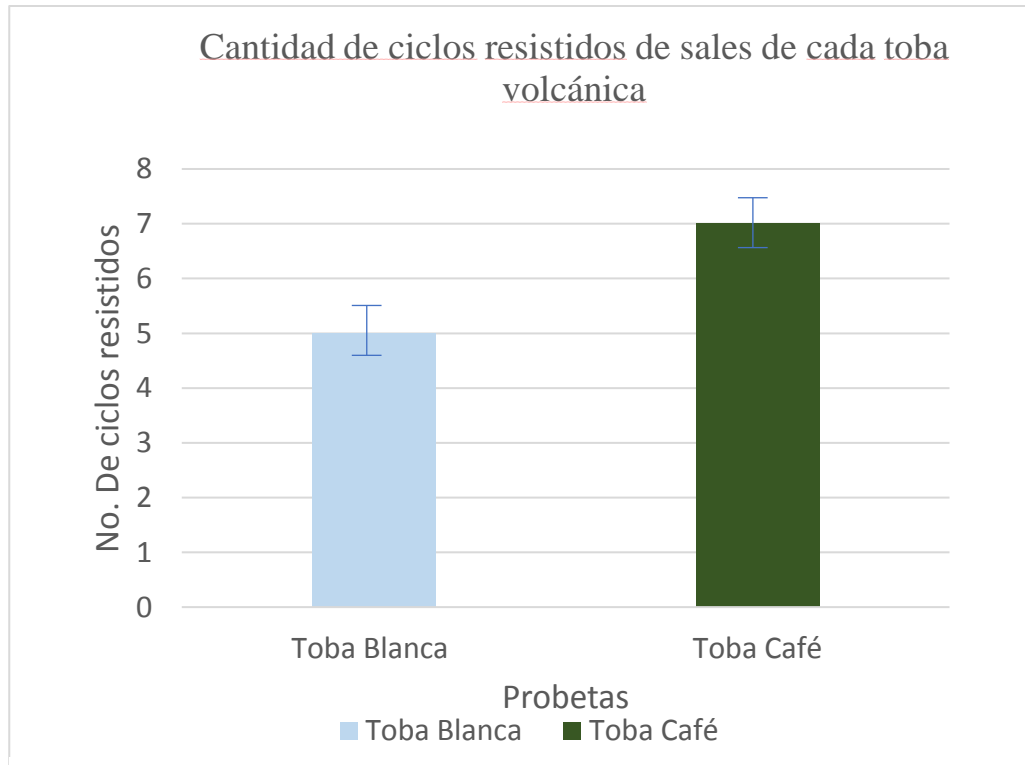


Figura 46. Cantidad de ciclos de sales resistidos por las tobas blanca y café.

Como se puede ver en la figura 46, la toba café resiste más ciclos de sales que la toba blanca, la toba café se satura muy rápido de sales pues estas se muestran antes en la superficie que en la toba blanca, sin embargo, el que se muestren en superficie no parece ser un indicador de que la toba está por fragmentarse, pues la blanca que nunca se mostró con superficie blanquecina por dichas sales, terminó por fragmentarse 2 ciclos antes que la cantera café.

La figura 47 muestra el aspecto físico de cada una de las probetas después de 5 ciclos de sales de sulfato de sodio, para este momento, las blancas ya se encontraban desmoronándose superficialmente y con algunas grietas en ciertas caras. Las probetas café se veían extremadamente saturadas de dichas sales pues se veían con una gran cantidad de polvo blanquecino en la superficie, sin embargo, aún no se desmoronaban ni fragmentaban, hasta dos ciclos después.



*Figura 47. Imagen de las muestras después de 5 ciclos por la cantera blanca y 5 ciclos de la café.*

Después del tratamiento consolidante, se seleccionaron las muestras que se utilizarían para esta prueba, ya que se buscaba conocer si efectivamente los consolidantes empleados les confieren una protección mayor a las muestras ante el intemperismo, en este caso, a la cristalización de sales. Debido a que las muestras contienen ahora entre sus poros el gel consolidante que forma una red entre enlaces

que cohesionan internamente la piedra, se esperaría que las sales tardaran más ciclos en lograr romper dichos enlaces y, por ende, comenzar a fragmentar la piedra desde el interior. La figura 48 muestra la cantidad de ciclos que soportaron dichas muestras antes de fragmentarse o mostrar alguna separación del material pétreo, estas se encuentran a la par de las probetas de control para comparar sus resultados.

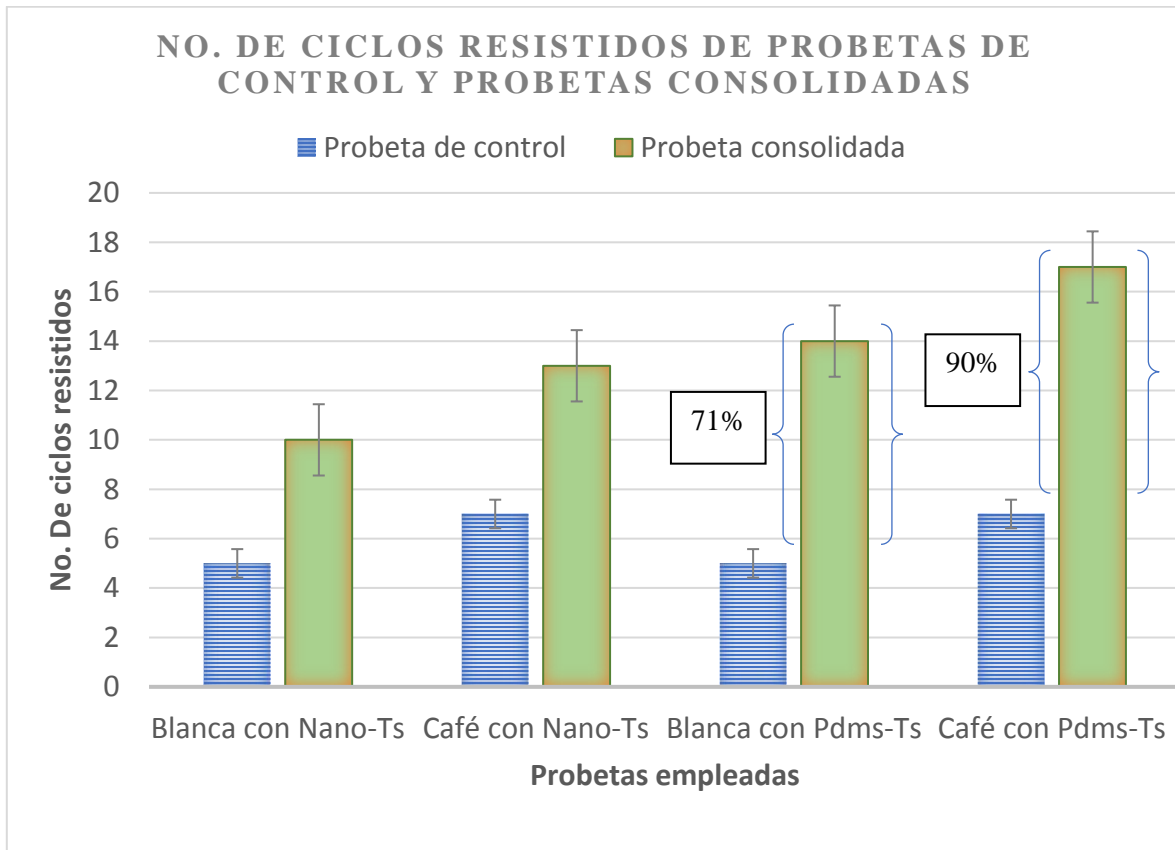


Figura 48. Cantidad de ciclos resistidos por probetas de control vs. probetas consolidadas.

De acuerdo con la figura 48 se observa como las cuatro muestras que fueron tratadas mostraron una mejoría del doble de ciclos resistidos después de ser consolidada. Para comprender el comportamiento de dichas muestras se debe comprender la importancia de la porosidad y tamaño de poros dentro de las tobas para comprender su nivel de absorción de la solución salina, y, por ende, a deteriorarse.

El primer factor relacionado con la porosidad es la humedad. Es notorio que las tobas con mayor porosidad permiten el paso de agua más libremente, acelera su deterioro. Cuando los poros dentro de las rocas no están conectados entre sí, no se lleva a cabo un flujo de agua; sin embargo, al quedarse atrapada en el poro y evaporarse, principalmente en climas como el de San Luis Potosí, favorece la cristalización de sales, uno de los fenómenos más agresivos en el deterioro de las rocas. Como vemos,

el control de la porosidad es determinante a la hora de prevenir el deterioro o de restaurar. Por ende, es entendible que la toba blanca se saturara primero de la solución de sulfato de sodio decahidratado, posibilitando la expansión en el interior de dichas muestras, y, permitiendo que se deteriore más rápidamente que la toba café.

Además, es importante reconocer el comportamiento ejercido por ambos consolidantes, ya que, en este caso, si se ve un beneficio mayor en las probetas consolidadas por PDMS-TS. Si bien ya se consideraron las cuestiones mineralógicas de cada toba, se debe hablar también sobre la interacción de los dos consolidantes empleados. En el caso de las probetas tratadas con NANO-TS, resistieron el doble de ciclos a cuando no poseían ningún tratamiento alguno, sin embargo, las probetas tratadas con PDMS-TS mejoraron su resistencia al intemperismo entre un 71% y un 90%, lo que indica una mejoría utilizando el segundo consolidante.

Tomando en consideración que el primer consolidante tiene como base un silicato y el segundo posee un aditivo de siloxanos, se puede argumentar que la cadena tridimensional que conforma el silicato, es decir, una molécula de silicio y sus cuatro moléculas de oxígeno conforman enlaces fuertes que ayudan a ralentizar el proceso de deterioro inducido por sales, sin embargo, la cadena tridimensional conformada por los siloxanos, se conforma por una molécula de silicio y dos moléculas de oxígeno con dos moléculas más de grupos metiles, lo que le confiere una estructura híbrida que probablemente confiera enlaces más fuertes entre ellos, al enlazarse con los tectosilicatos encontrados en las probetas.

Los polisiloxanos confieren una mayor elasticidad y una mejor resistencia a temperaturas que los silicatos debido a su conformación híbrida (Hidalgo, 2018); recordando el resultado obtenido en el secado de cada uno de los geles, el PDMS-TS fue el gel que mejor apariencia física obtuvo después del secado a temperatura ambiente y también después del tratamiento térmico a 80°C, por lo que la hipótesis de que la fragmentación del gel tiene relación con la fuerza de los enlaces provocados en el interior de la piedra se refuerza con los resultados obtenidos por la resistencia al intemperismo.

Para referirnos al beneficio obtenido por los consolidantes empleados, como se mencionó en la prueba de compresión uniaxial es posible que el consolidante NANO-TS no penetrara hasta donde se esperaba por la aglomeración de nanopartículas en superficie, sin embargo, en esta prueba si resultó beneficioso la utilización de dicho consolidante que, aunque no penetrara hasta los microporos más pequeños si logró cohesionar los macroporos necesarios para ralentizar el proceso de deterioro por las sales inducidas.

En el caso de Hidalgo (2018) donde empleó una formulación comercial con nanopartículas de sílice, tampoco generó un gran beneficio en la prueba de sales. Sus probetas de control resistían 4 ciclos y después de emplear su consolidante nano sílice la resistencia aumento únicamente 2 ciclo más. Fue su consolidante formulado con polidimetil siloxano y nano sílice el que mostró aumentar la cantidad de ciclos de manera más notoria. Sus resultados obtenidos puedes tener similitud con los del estudio presente, aunque el consolidante NANO-TS si logró aumentar la cantidad de ciclos casi al doble, pero, de igual manera, fue el activo del polidimetil siloxano el que provee a las probetas de una mayor protección contra la cristalización de sales.

EL resultado es concluyente con los antecedentes mostrados sobre los beneficios que otorga el polidimetil siloxano, pues, como se mencionó en anteriormente, la formulación híbrida del compuesto, al tener grupos metiles en su composición, le brindan principalmente de cierta hidropelencia, por ello, el deterioro ocasionado por el paso del agua que genera la cristalización de sales, se ralentiza notablemente.

#### 4.4.6 Evaluación de variación cromática de probetas de toba volcánica con tratamiento consolidante

El conocimiento de las variaciones cromáticas que pueden tener elementos dentro de la categoría de bienes que forman parte del patrimonio cultural, es de gran beneficio para conocer variaciones que no pueden detectarse por el ojo humano, para así identificar alteraciones estéticas o incluso químicas.

Gracias al Colorímetro LUXON se obtuvieron los resultados en el sistema RGB de las 2 probetas de control y las 4 muestras consolidadas. Con estos resultados se realizaron las ecuaciones 7 y 8 con el fin de evaluar las diferencias cromáticas, entre las dos muestras de cantera sin ningún tratamiento y las muestras que obtuvieron los tratamientos de consolidación correspondientes.

En la tabla 11 se presentan los resultados obtenidos de los valores de  $\Delta a^*$  y  $\Delta b^*$  al emplear las ecuaciones para conocer las variaciones entre las muestras estándar y las consolidadas.

Tabla 11. Valores obtenidos de  $\Delta a^*$  y  $\Delta b^*$  de las 4 probetas tratadas.

| Muestra            | $\Delta a^*$            | $\Delta b^*$            |
|--------------------|-------------------------|-------------------------|
| Blanca con NANO-TS | -0.42 (pérdida de rojo) | 0 (no cambio detectado) |
| Blanca con PDMS-TS | 0.12 (aumento de rojo)  | 0.29 (pérdida de azul)  |
| Café con NANO-TS   | -0.92 (pérdida de rojo) | 0.18 (pérdida de azul)  |
| Café con PDMS-TS   | 0.92 (aumento de rojo)  | -0.1 (aumento de azul)  |

Las variaciones encontradas en las muestras consolidadas son muy pequeñas, considerando el sistema CIE-LAB (1997) que indica que un objeto no puede ser rojo y azul al mismo tiempo ni verde y amarillo, se estipuló esta normativa que indica si se aumenta o pierde las tonalidades rojas y azules, al igual que las verdes y amarillas. Los resultados de las ecuaciones realizadas arrojaron que las muestras tanto blancas como cafés aumentaron en la tonalidad de rojo al ser tratadas con el consolidante Pdms-TS, y perder esta misma tonalidad al ser tratadas con el consolidante Nano-TS.

Los resultados para la obtención de ganancia o pérdida de tonalidades azul y amarillo no fue tan contundente como el anterior; en el caso de la muestra blanca consolidada con NANO TS, no se detectó ningún cambio, mientras que en las muestras blanca consolidada con PDMS-TS y la café consolidada con NANO-TS, ambas tuvieron pérdida en el tono azul. Por último, la muestra café con PDMS-TS tuvo un aumento en el tono azul.

Los datos mostrados anteriormente sirven para conocer las variaciones que no son evidentes al ojo humano, aunque se puedan ver diferencias obvias en cada una de las muestras, las pérdidas en tonalidades no son perceptibles y son de gran importancia tanto para evaluar ciertos elementos estéticamente, como para conocer si existe algún cambio químico mostrándose como una variación en el color del elemento a tratar.

Para conocer el efecto de la luminiscencia se debe conocer el valor  $\Delta L^*$  que nos indica si sucede un aclaramiento u oscurecimiento de las muestras, tal como se indica en la tabla 12.

Tabla 12. Resultados obtenidos por  $\Delta L^*$  para conocer nivel de luminiscencia de las 4 probetas tratadas.

| Muestra            | $\Delta L^*$         |
|--------------------|----------------------|
| Blanca con Nano-Ts | 1.80 Aclaramiento    |
| Blanca con Pdms-Ts | -0.12 Oscurecimiento |
| Café con Nano-Ts   | 1.18 Aclaramiento    |
| Café con Pdms-Ts   | -0.34 Oscurecimiento |

Los resultados arrojados por el Colorímetro y convertidos posteriormente al sistema CIE LAB (1997) se emplearon en la ecuación 6 para obtener el parámetro  $\Delta L^*$  el cual indica un aclaramiento en las muestras consolidadas con NANO-TS y un oscurecimiento obtenido por el consolidante PDMS-TS. A pesar de que en las 4 muestras analizadas el valor obtenido es muy bajo, este aclaramiento es notorio en las primeras dos muestras, ya que la cara superior de las muestras consolidadas con la solución NANO-TS se observan a simple vista con una capa cubriente blanquecina, dicho estudio demuestra este aclaramiento que sí llega a ser perceptible a la vista. Sin embargo, el efecto de



oscurecimiento efectuado en las muestras con PDMS-TS no es visible a simple vista, aunque el resultado en la prueba de color indica que ocurrió una pequeña variación de tonalidad.

Por último, para conocer qué tanta variación ocurrió en cada una de las muestras tratadas, se empleó la ecuación 8 para obtener el valor de  $\Delta E^*$  el cual, es el valor representativo de la variación de color total.

Basándose en la tolerancia de color empleada por Rodríguez y Grossi (2006) donde presentan las categorías entre los valores numéricos que pueden obtenerse como valor de  $\Delta E^*$ , se estipula que cualquier valor desde -1 a 1 es considerado como poco perceptible, de 2 a 5 y de -1 a -5 como perceptible y de 5 en adelante y -5 en adelante como muy perceptible.

En la tabla 13 se presentan los resultados obtenidos en la ecuación 5 sobre la variación total de color en las muestras con el tratamiento consolidante efectuado.

*Tabla 13. Resultado obtenido de  $\Delta E^*$  para conocer la variación total de color de las muestras tratadas.*

| <b>Muestra</b>     | <b><math>\Delta E^*</math></b> |
|--------------------|--------------------------------|
| Blanca con NANO-TS | 1.18 Perceptible               |
| Blanca con PDMS-TS | -0.12 Poco perceptible         |
| Café con NANO-TS   | 1.80 Perceptible               |
| Café con PDMS-TS   | -0.34 Poco perceptible         |

Si bien, ya se conocía que los consolidantes formulados con silicatos cambiaban ligeramente la apariencia de la rocas a tratar, se desconocía el nivel de aclaramiento que este puede efectuar en las muestras consolidadas, refiriéndose al uso del consolidante NANO-TS es posible que el producto creado por el tetraetilortosilicato logrará cierta disolución en el hierro presente de la muestra, ya que es el elemento que otorga esta coloración a la toba blanca, además, el análisis químico mostrado en la toba café muestra que no se encontraba presencia de hierro en dicha toba, por lo que probablemente el cambio cromático en esta muestra no fue tan evidente.

La investigación realizada por Zornara et al., (2016) empleo un consolidante con nanopartículas de SiO<sub>2</sub>, al contrastar los resultados en las variaciones de color encontró valores de  $\Delta E^*$  de 1.30 al tener un bajo porcentaje de dichas nanopartículas, el consolidante con mayor porcentaje de nanopartículas fue el que generó una variación mayor de hasta 13.54. Estos resultados refuerzan los obtenidos por la investigación presente el cual demuestra que el uso de nanopartículas de sílice sobre tobas volcánicas provoca un aclaramiento en superficie.

Las muestras tratadas con PDMS-TS no mostraron un cambio perceptible, por lo que se puede argumentar que las siliconas no generan cambios cromáticos importantes para tratar a los bienes culturales pétreos representativos por este tipo de tobas volcánicas.

## CONCLUSIONES

Los principales resultados obtenidos en base a los objetivos propuestos en la presente investigación se muestran a continuación.

1. Se logró caracterizar el material pétreo, lo que permitió conocer sus propiedades físicas, químicas y morfológicas de cada una de las tobas empleadas en este estudio, lo que ayuda a proponer un proceso de consolidación adecuado a cada material.
2. La variación propuesta al método Stober resultó beneficiosa para obtener nanopartículas de sílice con tamaños aprox. a 200 nm.
3. El consolidante PDMS-TS mostró un mejor desempeño sobre ambas tobas volcánicas, mejorando su resistencia a la compresión uniaxial en un 50%, aumentando la resistencia al deterioro por sales de sulfato de sodio, después del proceso de consolidación las tobas volcánicas no mostraron variación cromática perceptible.
4. El consolidante NANO-TS demostró un buen desempeño en el proceso de consolidación de la toba café, esto se atribuye a que esta toba tiene menos cantidad de poros.
5. La eficacia de la consolidación depende de las propiedades intrínsecas del material a consolidar, siendo en este caso, la toba café la que demostró un mejor comportamiento frente al proceso de consolidación con ambos consolidantes.
6. La importancia de conocer las propiedades físicas y químicas de cada toba antes de ser consolidadas permite seleccionar el mejor consolidante que beneficie las características intrínsecas del material pétreo.

Por último, como aporte importante de esta investigación, los resultados obtenidos están basados en una metodología estandarizada y sistematizada la cual puede servir como referencia para su posible uso en estudios sobre procesos de conservación de materiales pétreos.

## REFERENCIAS

Alonso Rodríguez, F. J., Esbert Alemany, R. M., Ordaz Gargallo, J., y Vázquez Menéndez, P. (2006). Análisis del deterioro de los materiales pétreos de edificación. ReCoPar.

ASTM C-642: 1997. Standard Test Method for Density, Absorption, and Voids in Hardened Concrete.

ASTM D-2244: 2006. Standard Practice For Calculation Of Color Tolerances And Color Differences From Instrumentally Measured Color Coordinates.

Besoain, Eduardo. “Mineralogía de arcillas de suelos” Ediciones Centro Iberoamericano de documentación e información agrícola CIDIA. 1º edición 1985.

Briseño E.; Narváez L. y Miranda J. (2019). Elaboración y aplicación de un consolidante de roca volcánica formulado con tetraetilortosilicato y nanopartículas de sílice. Universidad Autónoma de San Luis Potosí. Facultad del Hábitat.

Brito Verdezoto, E. (2021). “Caracterización De La Roca Mediante Propiedades físicas Y Su relación Con La Resistencia a La compresión Simple. South Florida Journal of Development 2 (4):5081-93.

Buckley, A. M., y Greenblatt, M. (1994). The sol-gel preparation of silica gels. J. Chem. Educ, 71(7).

Bryans, T.R., Brawner, V.L. and Quitevis, E.L. (2000) Microstructure and porosity of silica xerogel monoliths prepared by the fast sol-gel method. Journal of Sol-Gel Science and Technology (3).

CTS Europe. (s/a). Nanorestore®. Altavilla Vicentina, Italia. CTS Europe. Recuperado de [<https://www.ctseurope.com/es/scheda-prodotto.php?id=232>].

Del Hierro I., Pérez Y. (2017). Alcoxisilanos en la consolidación de materiales pétreos. Departamento de Biología, Geología y Química Inorgánica. Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología.

Domínguez Galvarro E. (2017). Comportamiento de productos hidrófugos aplicados a piedras impregnadas de sales solubles. Cambio en las propiedades hídricas y respuesta a los factores de deterioro.

Dolph, Brittany Helen. (2014). An Evaluation of Ethyl Silicate-Based Grouts for Weathered Silicate Stones. University of California, Los Angeles. UCLA Electronic Theses and Dissertations.

Durán-Suárez, J., García-Beltrán, A., y Rodríguez-Gordillo, J. (1995). Colorimetric cataloguing of stone materials (biocalcarenite) and evaluation of the chromatic effects of different restoring agents. *Science of the total environment*, 167(1-3).

EN 1237:1999. Natural Stone test methods. Determination of resistance to salt crystallization. British standard.

EN 998-1: 2006. Especificaciones para mortero en construcción de mampostería. Deutsche norm.

EN 772-11: 2004. Determination of water absorption of aggregate concrete, autoclaved aerated concrete, manufactured stone and natural stone masonry units due to capillary action and the initial rate of water absorption of clay masonry units. Deutsche norm.

Espinoza, C. (2015). Síntesis de nanopartículas de SiO<sub>2</sub>, como potenciales vehículos para administración de fármacos. Instituto Potosino de Investigación científica y tecnológica A.C

Esquivel, A., y Filloy, L. (2016). Evaluación del proceso de carbonatación de nanocalces aplicadas a pinturas murales prehispánicas de origen maya. *Intervención (México DF)*, 7(14).

Fernández, A. M. B. (2015). Conservación de esculturas de hormigón: efecto de consolidantes en pastas y morteros de cemento (Tesis Doctoral), Universidad Complutense de Madrid.

Flores Vivián, I. (2009). Obtención de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> y su efecto en las propiedades microestructurales, mecánicas y reológicas en materiales cementantes. (Tesis Doctoral), Universidad Autónoma de Nuevo León.

Gallego, J.; Suarez-Vargas, E.; Gallego, A.; Sagasta, F. (2013). Emisión acústica generada por el daño por cristalización de sales en piedras naturales de Granada.

Garrido, J. M. C. (1979). Causas de alteración y métodos de conservación aplicables a los monumentos hechos con piedra. *Materiales de Construcción*, 29(174).

Gemelli, G.; Zarzuela, R.; Alarcon-Castellano F.; Mosquera, M.J. (2021). Alkoxysilane-based consolidation treatments: Laboratory and 3-years In-Situ assessment tests on biocalcarenite stone

from Roman Theatre (Cadiz). Nanomateriales Group. Departamento de Química-Física, Facultad de Ciencias, Campus Universitario Río San Pedro, Universidad de Cádiz.

Gómez-Reino, S. (2016). Consolidación con materiales inorgánicos en restauración de pintura mural. La visión de la " scuola Fiorentina. (Tesis Doctoral) Universitat Politècnica de Valencia.

Gómez-Villalba, L. S., López-Arce, P., González, R. F., y de Buergo, M. Á. (2010). La aportación de la nanociencia a la conservación de bienes del patrimonio cultural. Patrimonio cultural de España.

Graziani, G., Sassoni, E., Scherer, G. W., y Franzoni, E. (2017). Penetration depth and redistribution of an aqueous ammonium phosphate solution used for porous limestone consolidation by brushing and immersion. *Construction and Building Materials*.

Guzmán, M.A; (2015). Remoción de la aberración cromática lateral en imágenes de microscopía óptica de campo claro. Tesis Doctoral. Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C. Posgrado en Ciencias Aplicadas.

Hidalgo Martín A. (2018). Nuevos tratamientos consolidantes para la piedra del parlamento de Andalucía. Dpto. de Ingeniería Química y Ambiental. Universidad de Sevilla.

Huang, W.T. (2009). *Petrología. Ed Limusa D.F. (México)*.

ICOMOS-ISCS. (2011). Illustrated glossary on stone deterioration patterns. Monuments and Sites, XV. ICOMOS International Scientific Committee for Stone (ISCS). Paryż.

Illescas, J. F. (2012). Nuevos nanomateriales para la conservación del patrimonio monumental andaluz (Tesis Doctoral), Universidad de Cádiz.

Kimoto, S. (1985). The scanning microscope as a system. JEOL News, Jeol Ltd.

Ksinopoulou, E., Bakolas, A., y Moropoulou, A. (2016). Modifying Si-based consolidants through the addition of colloidal nano-particles. *Applied Physics A*, 122(4).

Laborde Marqueze, A., (2013). Proyecto COREMANS: criterios de intervención en materiales pétreos. Madrid: Ministerio de Educación Cultura y Deporte.

Lara, C; Aguilar, A.; Godts S.; Menendez B., (2021). Experimental research of salt contamination on procedures and methods for assessment of the salt distribution.

Lazzarini, L., y Laurenzi, T. (Eds.). (1988). The deterioration and conservation of stone. UNESCO.

López Doncel R. (2015). El rescate del patrimonio cultural pétreo de San Luis Potosí. Revista Universitarios Potosinos. Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

López-Doncel, R., Wedekind, W., Leiser, T., Molina-Maldonado, S., Velasco-Sánchez, A., Dohrmann, R., ... y Siegesmund, S. (2016). Salt bursting tests on volcanic tuff rocks from Mexico. *Environmental earth sciences*, 75(3).

Meléndez, D. (2017). Evaluación de la humedad relativa y temperatura como factores en el proceso sol-gel de nanomateriales para conservación de roca. (Tesis de maestría en ciencias e ingeniería de materiales). Universidad Autónoma Metropolitana. México.

Morrison, R. and Boyd, R. (1998). *Química Orgánica*. Addison Wesley Longman de México, Naucalpan, México.

Navarro J. (2008). Aplicaciones de la difracción de rayos X al estudio de los Bienes Culturales. En *La ciencia y el arte: ciencias experimentales y conservación del Patrimonio Histórico* Ministerio de Cultura.

Pérez Ema N. (2017). Evaluación de los efectos derivados de las intervenciones d restauración realizadas sobre material pétreo: Teatro Romano y Casa del Mitreo de Mérida. Universidad Politécnica de Madrid.

Prado-Campos B. (2020). *Conservación y restauración del material pétreo*. Editorial Síntesis. Universidad d Sevilla, Facultad de Bellas Artes.

Reyes, J., Bartolo-Pérez, P., Cauich, W., Huerta Quintanilla, D. A., Hermosín, B., y Pérez, T. (2009). Análisis morfológico y químico de costras de deterioro de edificios históricos mediante SEM/EDX.

Rodríguez-Gordillo J.; Durán-Suarez J.A.; García-Casco A. (2000). Determinación de la penetrabilidad de consolidantes y protectores de roca. Un nuevo método. Dpto. de Mineralogía y Petrología. Univ. de Granada Dpto. de Escultura. Univ. de Granada.

Salazar-Hernández, C., Zárraga, R., Alonso, S., Sugita, S., Calixto, S., y Cervantes, J. (2009). Effect of solvent type on polycondensation of TEOS catalyzed by DBTL as used for stone consolidation. *Journal of sol-gel science and technology*, 49(3).

Scherer, G. W., and Wheeler G.S. (2009). “Silicate Consolidants for Stone.” *Key Engineering Materials*.

Siesgesmind, S. (2011). *Stone in architecture. Propers, durability*. 4<sup>TH</sup> Edition. Springer.

Sierra Fernández, A., Gómez Villalba, L. S., Muñoz, L. y Rabanal Jiménez, M. E., (2015). Nuevos avances en el diseño de nanomateriales para la consolidación del patrimonio pétreo: evaluación de su efectividad en la dolomía de Laspra.

Sierra-Fernández, A., Gómez-Villalba, L., Rabanal, M., y Fort, R. (2017). New nanomaterials for applications in conservation and restoration of stony materials: A Preview. *Materiales de Construcción*, 67(325).

Stöber, W., Fink, A., y Bohn, E. (1968). Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of colloid and interface science*, 26(1).

Straulino Mainou, L. (2010). Fluoruro de sodio: ¿una alternativa para la conservación de piedra caliza disgregada a través de la remineralización? El caso de la cornisa del edificio 5N2 del grupo A en Río Bec, Campeche (tesis de Licenciatura) ENCRyM-INAH, México.

Valgañón V. (2008). *Biología aplicada a la conservación y restauración*. Editorial Síntesis. Madrid España.

Wheeler, G. (2005). *Alkoxysilanes and the Consolidation of Stone*. Getty Publications.

Zoghiami, K., y Gómez-Gras, D. (2004). Las areniscas miocénicas de la formación fortuna utilizadas en la construcción del acueducto romano de Zaghouan-Cartago. *Universitat Autònoma de Barcelona*.

Zornoza-Indart, A., y Lopez-Arce, P. (2013). Silica nanoparticles (SiO<sub>2</sub>): Influence of relative humidity in stone consolidation. *Journal of Cultural Heritage* 18.