

ASPECTOS FISICOQUIMICOS DEL DETERIORO Y CONSERVACION DE
MONUMENTOS HISTORICOS DE PIEDRA.

TESIS QUE PRESENTA

GLORIA MARIA MARTINEZ GONZALEZ.

PARA LA OBTENCION DEL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS

MARZO, 1992

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

El autor desea hacer patente su reconocimiento a las siguientes Instituciones y Personas que hicieron posible la realización de este trabajo: Al CONACYT por el apoyo al proyecto PCCBCNA-022566, al Fondo de Investigación Ricardo J. Zevada. A la Química Emma Garcia Figueroa, al Geólogo Alfredo Carmona y al Ingeniero Joaquin Teysier del INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO. Al INSTITUTO TECNOLOGICO DE CELAYA por el apoyo brindado. A La M. en C. Ileana Velazco, a la M. en C. Gretchen Lapidus, al M. en C. Carlos Martínez, al Ingeniero Ricardo Rosas y al Técnico Fernando Salazar, de la UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA - IZTAPALAPA.

Con profundo agradecimiento :

Al Dr. Enrico Martínez Sáenz.

Por su valiosa ayuda y por su
gran paciencia para orientarme
por el camino correcto en todo
momento.

Agradezco la valiosa colaboración en el mejoramiento de la tesis a los integrantes del jurado:

DR. ENRICO MARTINEZ S.

DR. GUSTAVO FUENTES Z.

DR. VICENTE MAYAGOYTIA V.

DR. TOMAS VIVEROS G.

DR. JOSE ANTONIO ROCHA U.

Con cariño a mi esposo, hijos, familiares y amigos.

CONTENIDO

	pág.
RESUMEN	i
INDICE DE FIGURAS	iv
INDICE DE TABLAS	vi
INTRODUCCION	vii
OBJETIVOS	x
CAPITULO 1. Antecedentes.	1
1.1 Antecedentes sobre medio ambiente y monumentos	1
1.2 Antecedentes sobre caracterización y cinética	8
1.3 Antecedentes sobre consolidantes	25
CAPITULO 2. Marco teórico y Modelo de disolución.	34
2.1 Impermeabilizantes y Consolidantes.	34
2.2 Modelos Fisicoquímicos	62
2.3 Modelo de Disolución	65
CAPITULO 3. Procedimiento Experimental.	72
3.1 Estudio Minero-Petrográfico	72
3.2 Estudio de Porosidad y Densidad por el método Gravimétrico	72
3.3 Estudio de Permeabilidad	72
3.4 Estudio de Area Superficial y Distribución de Mesoporos empleando el Sorptómetro BET.	72

3.4.1 Distribución de Tamaño de Macroporos	72
3.5 Estudio por Microsonda de Rayos X	73
3.6 Estudios de Cinética de Disolución	73
3.7 Estudio de Consolidantes	73
3.7.1 Pruebas fisicoquímicas de Consolidantes	73
3.8 Estudio de Piedras Consolidadas	73
3.8.1 Cantidad de Consolidante aceptado por la Piedra y Cambio de Color	73
3.8.2 Absorción de Agua.	75
3.8.3 Penetración de Consolidante en la Piedra	75
3.8.4 Desgaste Físico de Piedra Consolidada	75
3.8.5 Estudio de Morfología	75
3.8.6 Prueba de Disolución Acelerada	77
3.8.7 Pruebas de Resistencia a la Abrasión para Piedras Consolidadas y Tratadas con W290L	77
CAPITULO 4. Resultados y Discusión.	78
4.1 Estudio Minero-Petrográfico	78
4.2 Estudio de Piedras por medio de Rayos X	81
4.3 Estudio de Porosidad	81
4.4 Estudio de Permeabilidad	81
4.5 Modelo de Núcleo Quebradizo	81
4.6 Distribución de Tamaño de Mesoporos	83
4.7 Estudio de Area Superficial	83
4.8 Distribución de Tamaño de Macroporos	106
4.9 Composición Puntual por Microsonda de Rayos X	106
4.10 Características Morfológicas	106
4.11 Cinética de Disolución de Piedra	106

4.12 Pruebas Fisicoquímicas en Consolidantes	106
4.13 Estudio de Piedras Consolidadas	123
4.131 % de Consolidante Aceptado y Cambio de Color de la Piedra	123
4.132 Absorción de Agua y Densidad de Piedra Consolidada	123
4.133 Penetración de Consolidante en la Piedra	123
4.134 Desgaste Físico de Piedra Consolidada	123
4.135 Morfología de la Piedra	123
4.136 Distribución de Mesoporos de Piedras Sometidas a Prueba de Disolución Acelerada	150
4.14 Resultados de Cada Piedra	176
4.141 Piedra Rosa	176
4.142 Piedra de Remedios	177
4.143 Piedra de la Gárgola	180
4.144 Piedra Deteriorada	182
4.145 Piedra de Chiluca	183
4.146 Piedra de Catedral	185
4.147 Discusión de Resultados	187
CAPITULO 5. Conclusiones.	201
NOMENCLATURA	206
REFERENCIAS	209
APENDICE A	214

RESUMEN

Debido a la contaminación atmosférica, la lluvia ácida acelera el deterioro de los monumentos de piedra, la corrosión pétreo depende de la porosidad, permeabilidad, solubilidad de cementantes, resistencia a la abrasión, naturaleza de los materiales, y otros factores. Los objetivos principales de este trabajo fueron: Estudiar los aspectos fisicoquímicos que afectan el deterioro de la piedra y estudiar la efectividad de algunos consolidantes empleados en conservación de piedra de monumentos Mexicanos. En este trabajo se estudiaron muestras del Museo Nacional del Virreinato de Tepotzotlán, de la Catedral Metropolitana y de piedras vírgenes de Chiluca y de Remedios.

Se estudió la cinética de disolución del ión calcio, proveniente del cementante (carbonato de calcio) de la piedra, en soluciones ácidas, simulando las reacciones que ocurren en el monumento y su microclima y se propuso el modelo de núcleo quebradizo, el cual fué satisfactorio para describir los resultados experimentales cuando controla la difusión en los poros de la piedra.

La penetración del ácido en los poros debilita la piedra, disolviendo a los cementantes solubles a través de un proceso de difusión -reacción.

La piedra se deteriora por difusión y reacción química debido a varios factores, pero los más significativos si está expuesta a una atmósfera agresiva son: la composición y la cantidad de macroporos y mesoporos contenidos en la piedra. La piedra que contiene un alto % de SiO_2 tiene una velocidad de disolución de calcio más lenta que las piedras que tienen bajo contenido de SiO_2 , como el caso de la piedra calcítica. Otro factor importante es la porosidad de la piedra. Por su contenido de mesoporos y alto % de macroporos en su estructura, se introduce la lluvia ácida en la partícula y reacciona con todos los granos de la misma, de acuerdo al modelo de núcleo quebradizo cuando controla la difusión del ácido en los poros, esto ocurre con las piedras de Catedral, de Chiluca y Rosa, que contienen alto % de SiO_2 .

Con respecto a los resultados obtenidos al emplear el modelo de núcleo quebradizo se ve que la piedra de chiluca, la de Catedral y la Rosa se ajustan al modelo cuando $W=0$ y hay control de difusión en el grano, lo cual significa que el H_2SO_4 0.1N penetra en la partícula reaccionando con todos los granos de acuerdo al modelo de núcleo decreciente, siendo significativo solo el tiempo de difusión en el grano y no en el núcleo, es decir $\gamma_c=0$.

Fisicamente estas piedras silícicas son las más duras, aunque su porosidad es muy diferente aproximadamente 15% para la Catedral y la Chiluca y 40% para la Rosa, esta última piedra contiene menor % en volumen de mesoporos que las otras piedras de Tepotzotlán,

pero mayor % en volumen de macroporos que la de Remedios (silícica), la de Catedral y la de Chiluca. Lo cual indica que la piedra silícica con alto % de macroporos permite que el ácido penetre y reaccionen todos los granos de la partícula, y las tres piedras de Catedral, Chiluca y Rosa al tratarse con ácido H_2SO_4 aumentan su área (BET) disminuyendo el % de mesoporos y aumentando el volumen acumulativo de macroporos.

Este mecanismo de deterioro está de acuerdo a lo que sucede con la piedra en su contexto, ya que la piedra cuando se deteriora no se cae por capas sino que aparentemente está en buenas condiciones, pero al consumirse el cementante de ésta se colapsa y hay que removerla.

Por otro lado para la piedra de Remedios que es silícica los resultados experimentales coinciden con el modelo con control de difusión de grano cuando $W=1$, lo cual significa que $\gamma_c=0$ y que ocurre el modelo de núcleo decreciente en la partícula, en la caracterización de ésta se encontró que contiene mayor % de mesoporos que todas las otras piedras estudiadas de Tepetzotlán, pero menor % en volumen de macroporos por lo que el ácido no penetra hasta el interior aunque su porosidad y permeabilidad sea alta, la reacción es muy rápida y ocurre en la superficie.

Para la piedra de la Gárgola el modelo resulto ser adecuado cuando hay control de difusión en el grano y $W=0.2$ es decir ocurre un mecanismo combinado en donde reaccionan tanto el núcleo como el grano. Aquí cabe mencionar que es una piedra completamente diferente con respecto a las otras estudiadas ya que ésta reacciona rápidamente cuando está en contacto con la atmósfera agresiva por lo que se puede emplear solo en monumentos que no van a estar expuestos al exterior.

Se logró clasificar las piedras mediante un estudio minero-petrográfico, empleando difracción de Rayos X, y absorción atómica. Además, se caracterizaron las piedras obteniendo la distribución de tamaño de mesoporos y macroporos empleando un sorptómetro BET y un porosímetro de mercurio respectivamente.

Se determinó la composición en el centro y en la frontera de grano, mediante el uso de microsonda electrónica.

Se probó la efectividad de 6 consolidantes empleando muestras de varios monumentos. Estos consolidantes son los más comunmente empleados por los restauradores en México. Se encontró que todos los consolidantes disminuyen el deterioro de la piedra, pero unos en mayor grado que otros, lo cuál dependerá de la composición de la piedra, del consolidante, del solvente y la textura de la piedra en cuanto a mesoporos y macroporos, así como de la porosidad y la permeabilidad de la piedra.

Los resultados indican que el mejor conservador de piedra fué el MOWILITH 50 (Hoechst) notándose que éste no modifica la morfología de la piedra consolidada, mientras que el OH (Wacker) es bueno para consolidar piedras muy porosas cuando se utiliza en conjunto con el impermeabilizante W-290 L, (Wacker).

Se lograron aplicar técnicas experimentales aplicadas en catálisis, en la caracterización de piedras para entender el problema de su deterioro y proponer soluciones para conservarla.

INDICE DE FIGURAS

FIGURAS.	Pág.
1. Fotografía de la Catedral Metropolitana.	9
2. Fotografía de la Fachada del Museo de Tepotzotlán.	10
3. Esquema que muestra el coeficiente de absorción de agua, el cambio de absorción de agua por capilaridad y la repelencia e impermeabilización al agua de una capa.	40
4. Esquema del Reactor de Vidrio empleado en experimentación.	74
5. Aparato para medir el Desgaste Físico de la Piedra.	76
6. Resultados experimentales de Disolución de Calcio confrontados con el Modelo de Núcleo Quebradizo.	84-97
7. Gráficas de Isotermas obtenidas con Argón como Adsorbato.	98-103
8. Gráficas de Distribución de Radios de Mesoporos.	104-105
9. Gráficas de Distribución de Radios de Macroporos.	108-109
10. Curvas de Distribución de Volumen de Macroporos.	110-111
11. Fotografías que muestran la Morfología vistas en Microscopio Electrónico.	112-116
12. Resultados de la Cinética de Disolución de Elementos en Diferentes Piedras.	117-122
13. Resultados de Desgaste Físico de Piedras Consolidadas.	131-149
14. Resultados sobre Morfología de Piedras Consolidadas y sin Consolidar.	151-163

15. Resultados de Distribución de Radio de Mesoporos, de Piedras sin someter y sometidas a la Prueba de Cinética de Disolución. 164-167
16. Resultados de Desgaste Fisico de Piedras Consolidadas y sometidas a una Prueba con Acido Sulfúrico 0.1N 168-175

INDICE DE TABLAS.

TABLAS.	Pág.
1. Datos estimados de emisión de contaminantes por fuentes fijas para 1980.	2
2. Niveles típicos de contaminantes en la ciudad de México para 2 valores del IMECA, 100 y 200.	3
3. Tabla de calidad del aire de acuerdo al Indice Mexicano (IMECA).	4
4. Resultados de Rayos X en diferentes muestras.	12
5. Elementos metálicos detectados en el aire por activación de neutrones.	14
6. Predicción de disolución ó precipitación en reacciones entre un reactivo sólido y un ácido.	25
7. Comparación de Consolidantes para piedra.	38
8. Propiedades Fisicoquímicas del Mowilith.	53
9. Viscosidad del Mowilith con varios solventes.	54
10. Resultados de estudios minero-petrográficos de las piedras.	82
11. Resultados de porosidad y permeabilidad.	82
12. Resultados de área superficial de piedra tratada con H ₂ SO ₄ y sin tratar.	107
13. Composición puntual mediante análisis por Microsonda de Rayos X.	107
14. Resultados de pruebas fisicoquímicas de consolidantes.	124
15. Porcentaje de consolidante aceptado por la piedra.	125
16. Cambio de color en la piedra consolidada.	125
17. Absorción de agua de la piedra consolidada.	126
18. Tabla de densidad de piedra consolidada.	126
19. Penetración de consolidante en la piedra.	127
20. Constantes empleadas en el modelo de desgaste físico de la piedra	128

INTRODUCCION

El acelerado deterioro de los Monumentos Históricos Mexicanos se debe principalmente a la acidez de la atmósfera urbana y del agua de lluvia causada por la presencia de contaminantes como óxidos de azufre, bióxido de carbono y óxidos de nitrógeno. Estos gases se disuelven en agua produciendo ácidos que penetran en la piedra de los Monumentos. Si la piedra es muy porosa y permeable, el agua acidificada logra penetrar más fácilmente, reaccionando con algunos de los compuestos que constituyen la piedra y debilitando su estructura.

Hay tres aspectos clave en la química del deterioro de las piedras: la cinética química, el efecto de la porosidad de la piedra y la interacción entre la cinética y la difusión dentro de los poros de la piedra.

El efecto de la porosidad y la interacción entre la difusión y la reacción han sido poco estudiados. Los poros pequeños en las piedras de construcción no debilitan en forma dramática su resistencia. Sin embargo, estos poros permiten que los contaminantes ácidos penetren bien dentro de la piedra y por lo tanto, son de primordial importancia para el deterioro potencial y las expectativas de vida de los materiales.

Se seleccionaron para este estudio Monumentos importantes que se están deteriorando actualmente y que de no protegerles corren el riesgo de desaparecer. Tales Monumentos fueron la Catedral Metropolitana y el actual Museo Nacional del Virreinato de Tepotzotlán. También se estudiaron muestras de piedras vírgenes de las canteras de Chiluca y de Remedios, empleando los resultados de éstas como patrones de comparación.

En este trabajo se presentarán los resultados experimentales sobre la caracterización de muestras de piedra en cuanto a porosidad, permeabilidad, composición química, estudio minero-petrográfico y morfología.

Se simularán en el laboratorio de una forma acelerada las reacciones que se llevan a cabo entre el componente clave de la piedra (calcita) en su contexto y el ácido sulfúrico del medio ambiente que le rodea, determinando la cinética de disolución de calcio en las piedras.

Para representar los resultados cinéticos se propondrá un modelo fisicoquímico de núcleo quebradizo, cuando controla la difusión en los poros de la piedra.

Además, se mostrarán los resultados de un estudio que se realizará para conocer la eficiencia de los consolidantes empleados en México.

La porosidad se determinará por métodos tradicionales y por un método no destructivo mediante Emanometría de Radón y conteo de partículas alfa totales. La permeabilidad será determinada mediante un permeámetro de mercurio, la composición química se obtendrá mediante Difracción de Rayos X y Absorción Atómica. El estudio minero-petrográfico se realizará empleando un microscopio y será complementado con los resultados de la composición química, la composición puntual en el centro y en la frontera de grano será determinada mediante el uso de Microsonda de Rayos X.

De acuerdo a las reacciones que presenta la calcita con un ácido fuerte (Plummer, et al. 1978), predomina la reacción donde el carbonato de calcio reacciona con los iones hidrógeno formando los iones calcio y bicarbonato, esta reacción es muy rápida. Así que resulta claro que la presencia del ácido sulfúrico en el medio ambiente es un factor fundamental del deterioro de las piedras calcíticas, aunque tal efecto puede aumentar por la presencia del ácido nítrico, sin embargo el efecto de este último en este trabajo no se estudio.

En consecuencia, conociendo los antecedentes, se seleccionó el ácido sulfúrico como reactivo para tratar las muestras de piedra y medir la disolución de calcio a diferentes tiempos.

Para poder proteger nuestro patrimonio cultural es necesario emplear impermeabilizantes y consolidantes adecuados. A través del tiempo se ha intensificado la búsqueda de consolidantes eficientes para piedra (Amoroso, 1977), se han usado silicones, ésteres de ácido silícico, silicatos alcalinos, sales de ácido fluorosilícico, poliésteres no saturados y resinas epóxicas. Desafortunadamente, no ha sido encontrado un consolidante que cumpla con todos los requisitos de consolidación como son: que no cambie de color la piedra, que no se amarille la piedra al exponerla a los rayos ultravioleta, que no varíe la densidad de la piedra consolidada, que el consolidante penetre profundamente y que permita la respiración de la piedra.

Sin embargo, ante la necesidad de proteger los Monumentos, se siguen empleando varios materiales para su restauración y protección. De éstos, se seleccionarán seis de los mas empleados por los restauradores para estudiar su efectividad en las piedras de monumentos mexicanos. En piedras consolidadas, las propiedades mecánicas, de adhesión, penetración y morfología de grano consolidado serán evaluadas. Los resultados de este estudio complementado con el de caracterización de piedras (Martínez and Martínez,1991) permitirán seleccionar el mejor consolidante para cada tipo de piedra.

OBJETIVOS

Para entender el deterioro de la piedra y proponer conservadores adecuados, los objetivos de esta tesis fueron los siguientes:

1. Caracterización de Piedra.

a) Para conocer el tipo de piedra se realizará un estudio minero-petrográfico de la piedra, que será complementado con el estudio de composición empleando difracción de Rayos X y Absorción Atómica.

Además, para conocer mejor el fenómeno de disolución en la partícula, es necesario estudiar la composición en la frontera y en el centro de ésta, para lo cual se empleará Microsonda de Rayos X.

b) Se estudiará la textura de la piedra para definir su textura de poros, su permeabilidad, y su morfología, empleando técnicas conocidas como son: Permeámetro de Mercurio, Sorptómetro BET, Porosímetro de Mercurio y Microscopio Electrónico de Barrido.

2. Cinética de Disolución.

a) Para conocer el proceso de degradación debido a la pérdida del cementante (CaCO_3) se requiere estudiar la cinética, para lo cual se realizarán pruebas aceleradas de disolución de piedra en H_2SO_4 0.1N determinando el calcio disuelto, mediante absorción atómica.

b) Para representar el proceso de disolución se estudiará un modelo que represente el fenómeno.

3. Estudio de Consolidantes.

a) Una vez que se conozca la caracterización y el tipo de Piedra, se probarán los consolidantes más empleados en la restauración de piedras de monumentos Mexicanos, para conocer cuales son los más adecuados para cada tipo de piedra. Para ello, se estudiará la piedra consolidada, realizando pruebas de: Desgaste por abrasión, Absorción de Agua, Cambio de Color, Penetración de consolidante en la piedra, % de consolidante aceptado y cambios de microtextura empleando el Microscopio Electrónico.

CAPITULO 1

ANTECEDENTES

1.1 ANTECEDENTES SOBRE MEDIO AMBIENTE Y MONUMENTOS.

La Ciudad de México se encuentra situada en el extremo sur de la altiplanicie mexicana, ligeramente desviada hacia el suroeste de la cuenca de México y en una zona sísmica, se localiza a los 19 grados 25 minutos 5 segundos de latitud norte y 99 grados 1 minuto 58 segundos de longitud oeste del meridiano de Greenwich. Su clima es subtropical, y se localiza a 2240 metros sobre el nivel del mar.

El Valle de México fue en la antigüedad una gran zona lacustre. Sin embargo, con el paso del tiempo estos cuerpos de agua se agotaron, permitiendo el establecimiento de importantes centros urbanos como la ciudad de México y su área Metropolitana (Cárdenas Rivera S, 1985).

Como resultado de la Revolución Industrial, por 1840 existían las fábricas de papel de Belén, Loreto, Peña Pobre y Santa Teresa. La electricidad fue introducida desde 1887 y ya en 1910 había 63 plantas. De 1881 a 1910 se presentó una fiebre de construcción. Por 1898 ya circulaba un automóvil con motor de gasolina y en 1925 ya eran 43000 vehículos; con motivo de una huelga de tranviarios en 1917 aparecen los primeros autobuses. Actualmente alrededor de 3 millones de vehículos recorren las calles de la ciudad y numerosas industrias están instaladas en el Valle de México, entre las que destacan 2 plantas termoeléctricas y numerosas industrias químicas. En la tabla 1 se transcriben los datos estimados de emisión de contaminantes por fuentes fijas para 1980. (Espinoza M., 1985).

Los contaminantes más nocivos en el aire son: (Vera y Ponce, 1986) las partículas de sólidos suspendidos (PST) y el bióxido de azufre. Para obtener las partículas sólidas suspendidas, el Índice Metropolitano de Calidad del Aire (IMECA) establece que para que el aire contenga una cantidad satisfactoria (IMECA 100), se requiere:

-Una concentración de partículas suspendidas tal que el término sinérgico (TS) no rebase $10\mu\text{g}/\text{m}^3$.

-Que el nivel de SO_2 sea de 0.15 ppm. de donde $\text{TS}=\text{PST}\cdot\text{C}_{\text{SO}_2}$ de lo anterior se obtuvo que la cantidad máxima de partículas que deben respirarse en la época de mayor contaminación es

Tabla 1 Emisión de contaminantes en la ciudad de México, por fuentes fijas, 1980

Fuente	Particulas Ton/año	SO ₂ Ton/año	NO _x Ton/año	HC Ton/año
Combustión				
de hidrocarburos	11520	199519	43344	2844
Generación de				
Potencia electrica	2388	136852	36194	1832
Plantas de Cemento	110570	9478		85804
Industria Química	3470	13558	1798	
Industria del acero	1927		99	
Industria del papel	65	87		
Refineria de Petróleo	723	14218	6008	10160

PST=66 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, para IMECA 200. La tabla 2 muestra los niveles típicos de contaminantes en la ciudad de México para dos valores del IMECA, 100 y 200, y en la tabla 3 se muestra la calidad del aire.

TABLA 2
Contaminantes nocivos en el aire y niveles de calidad.

Contaminante	Origen del contaminante	IMECA 100	IMECA 200
Partículas en suspensión. (PST)	Polvo, hollín, material orgánico, compuestos de azufre, de nitrógeno y de metales.	275 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	450 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
SO ₂	Combustión de carbón y combustóleo, desgaste de llantas de automotores.	0.13 ppm	0.35 ppm
CO	Combustión incompleta de combustóleo, gasolina y carbón.	13.0 ppm	22.0 ppm
NO _x	Producto de combustión a altas temperaturas (termoeléctricas y automotores).	0.21 ppm	0.6 ppm
O ₃	Producto de reacciones del NO _x y sustancias orgánicas reactivas.	0.11 ppm	0.22 ppm
Término sinérgico TS=PST x ppm de SO ₂ ppm		10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ xppm	23 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ xppm

Tabla 3

Calidad del Aire de Acuerdo al Índice (IMECA)

CALIDAD	IMECA
Buena	0-50
Satisfactoria	51-100
No satisfactoria	101-200
Mala	201-300
Muy mala	301-500

Se examinó la distribución espacial y temporal del monóxido de carbono en la ciudad de México (Jáuregui, 1980). Este gas, que es el contaminante más abundante en el aire urbano de la capital, tiene una distribución horizontal que muestra un valor máximo en la zona del centro, donde se registra la mayor densidad de tráfico vehicular. Los niveles de concentración de CO, que son más altos en la estación invernal, decrecen hacia el perímetro de la ciudad. Siendo los vehículos de motor la principal fuente de emisión de CO, la variación diurna de las concentraciones de este gas acusa dos máximos que coinciden aproximadamente con los picos de mayor actividad vehicular: el primero a las 9 o 10 a.m. y el segundo al caer la tarde. Al examinar los picos de CO en diversas estaciones de la red, se advierte un desfase en el tiempo, que revela la existencia de un transporte del CO después del mediodía, del NE hacia el sur y poniente de la ciudad, que es el resultado de la circulación prevaleciente de los vientos superficiales. Las frecuentes inversiones de temperatura que ocurren en el semestre centrado en el invierno, restringen la difusión vertical e incrementan las concentraciones de CO en esta época. En la estación lluviosa, en general decrecen las concentraciones de monóxido de carbono. Durante el período nocturno (después de las 11 o 12 p.m.) los niveles de CO decrecen a cerca de 1ppm.

También se examinan las distribuciones de frecuencia de las diversas concentraciones de CO observadas en la red. Las concentraciones más frecuentes son menores de 1ppm. (entre un 45 y un 65% del total), mientras que los valores mayores de 8ppm ocurrieron, en general, en menos de un 5% del tiempo.

Al examinar los valores promedio de 8h. (del segundo semestre de 1978) de las concentraciones de CO, que a su vez se promedian para representar los niveles de CO en cinco sectores de la ciudad, se encontró que los valores más frecuentes (más de 60%) fueron entre 1 y 4.5 ppm, mientras que las concentraciones

mayores de 10ppm tuvieron una frecuencia baja (menos de 5%) en general. Sólo durante el mes de diciembre y en el sector del centro la frecuencia de concentraciones de CO de 20 a 30 ppm ascendió a un 20%. En general, los niveles de monóxidos de carbono observados en la red automática de la ciudad de México en los periodos analizados, se encuentran muy por debajo de la norma de calidad del aire para este gas.

El deterioro de los edificios y monumentos debido a la acción del medio ambiente y la corrosión, se ha visto acelerado en los últimos 25 años debido a la concentración cada vez mayor de gases ácidos en la atmósfera de los centros urbanos e industriales. Tesoros históricos, tales como el Partenón en Grecia y La Esfinge de Egipto se están deteriorando rápidamente debido a la corrosión por dicha atmósfera ácida (Winkler, 1976). El daño de la piedra se relaciona con el SO₂, que es mayor en invierno (Luckat, 1977). Además la lluvia ácida es el mayor factor de degradación en piedras carbonatadas con la formación de yeso (Eskert, 1982). Otros monumentos potencialmente en peligro incluyen uno de los Centros Ceremoniales más bellos de la cultura Maya en Palenque (Hammond, 1982). Estas ruinas sobrevivieron en buenas condiciones durante 8 siglos, pero en la actualidad el crecimiento de la Industria Petrolera y de Refinación, en la zona, ha planteado problemas de contaminación atmosférica debido a la descarga de grandes cantidades de óxidos de azufre y bióxido de carbono.

Los Monumentos coloniales, palacios e iglesias en la ciudad de México, hechos de cantera y de piedra Chiluca, así como los centros ceremoniales prehispánicos tales como el templo mayor, se están deteriorando rápidamente, encontrándose en grave riesgo en caso de que no se les proteja adecuadamente.

Los españoles utilizaron las mismas piedras de los Monumentos Mexicanos para construir iglesias, palacios y edificios de gobierno. La utilización del estuco, material compuesto a base de yeso y caliza, fue adoptado también siguiendo la costumbre de las culturas indígenas debido a la facilidad que presenta para pintar fachadas o decorar muros interiores. Desafortunadamente, el estuco se deteriora más rápidamente que el mármol o la cantera.

Los efectos de la contaminación atmosférica en el envejecimiento de los materiales de construcción depende en gran medida del contenido de carbonatos en éstos. La piedra caliza y los mármoles consisten esencialmente de carbonato de calcio el cual reacciona con el bióxido de azufre para formar sulfato de calcio.

Las calizas de magnesio reaccionan con el bióxido de azufre formando sulfato de calcio y sulfato de magnesio, los cuales son solubles en agua. El carbonato de calcio es poco soluble en agua pura, pero su disolución incrementa en presencia de bióxido de carbono disuelto en agua. La acidez del agua de lluvia acentúa la erosión de las superficies expuestas a la intemperie. Además induce a la cristalización de los sulfatos formados, causando el envejecimiento prematuro y deterioro de los materiales. La cristalización del sulfato de magnesio en los poros de la piedra causa desintegración. El sulfato de calcio aunque menos soluble, produce efectos parecidos y además su depositación en la superficie de la piedra forma una capa dura que se transforma en costras que eventualmente se desprenden de la superficie, dejándola suave y arenosa, permitiendo un continuo desmoronamiento.

Los mármoles, calizas y piedras areniscas calcáreas también están expuestas a los efectos del bióxido de azufre. Esto se debe a que dependen para su cohesión de la pequeña cantidad de carbonatos que sirven para cementar los granos de sílice. Aún los materiales inmunes al ataque directo del bióxido de azufre pueden dañarse si se utilizan en combinación con piedra caliza que absorbe sulfatos o agua de lluvia que acarrea sulfato de calcio que se acumula en la superficie de la piedra, formando las desagradables costras superficiales. Aún la resistente piedra de granito puede sufrir deterioro por descostramiento de su superficie por la absorción de sulfatos.

El deterioro de los edificios coloniales es un problema de gran relevancia que no ha sido estudiado tan cuidadosamente como el decaimiento de los edificios y monumentos más antiguos en México y otras partes del mundo. Este deterioro casi nunca destruye la integridad estructural de los edificios, o sea que éstos no se derrumban. En la mayoría de los casos, el deterioro más serio ocurre en la superficie de la piedra usada para la construcción (Clifton y Frohnsdorff, 1981). Este decaimiento es comúnmente descrito como corrosión, manchado y erosión. La magnitud del deterioro está íntimamente relacionada con la solubilidad del mineral. Los carbonatos son mucho más solubles en agua que los silicatos, del tal forma que no es sorprendente que el mármol y el onix (esencialmente Carbonato) se deterioren más rápidamente que el granito (esencialmente silicatos). En medio ambiente natural, aún el deterioro de los carbonatos es lento: una estimación normal es que el mármol se erosiona 1mm. en 200 años en su clima de 1000 mm. de lluvia anual.

En 200 años muchos de los relieves significativos de los templos de Egipto (Toufexis, 1985, Wilson and Burns, 1989), irán quedando

como paredes blancas y columnas. La cantidad de restauración en 1982 fue cientos de veces más que en el pasado; la mayoría de los monumentos derrumbados son víctimas de varios problemas como son: Sales en las piedras de construcción, humedad de la tierra y aire. Las sales cristalinas debilitan la piedra solo cuando se agrega agua. El agua penetra en la piedra, disuelve la sal y en forma de solución salina emigra hacia fuera, y la humedad se evapora dejando a un lado las sales que rompen los granos de la piedra, teniendo como resultado un debilitamiento y derrumbamiento de la superficie. Un ejemplo de esto es el deterioro de la tumba de Nefertari. Un grupo de gente visitando la tumba por una hora puede aumentar la humedad grandemente y esas fluctuaciones logran la cristalización de sales sobre la superficie de la piedra, por lo que en 1983 se cerró a los visitantes. Monumentos al aire abierto tales como Karnak y Luxor han estado peor, ya que el rocío condensa sobre la piedra durante las noches frías y disuelve las sales cerca de la superficie, cuando se evapora el agua durante los días calientes y secos, las sales cristalinas causan derrumbamiento. Se propusieron como posibles soluciones las siguientes:

- Colocar aire acondicionado en la tumba controlando la humedad y la temperatura.
- Colocar una barrera plástica o encapsular en vidrio los monumentos.
- Instalación de bombas y empleo de energía solar para bajar el nivel del agua.
- Aplicación de silanos para que enlacen su molécula formando un nuevo tipo de piedra.

Ha sido posible mostrar al estudiar la "piedra fuerte" florentina (Alessandrini et al, 1978) que el método de terminado de la piedra del monumento, esto es el trabajo con cincel y martillo ha causado modificaciones en la estructura y en las características físico-mecánicas de la piedra, esas modificaciones son tales que a menudo propician una real degradación del material. Es entonces necesario cuando se estudia en el laboratorio la eficiencia de los métodos de conservación escoger el terminado de la piedra en caso de reemplazo. En este trabajo se ha investigado un conjunto de metodologías basadas en análisis físicos y estructurales capaces de hacer ver el efecto de los diferentes tipos de trabajo.

En general se puede concluir que los efectos del martillo son extremadamente más dañinos porque causan degradación en una capa de considerable espesor, la degradación por el empleo de cincel es notablemente reducida. La piedra procesada requerirá al menos una protección eficiente antes e inmediatamente después de ponerse en su lugar.

A continuación se describen algunos antecedentes sobre los monumentos estudiados.

La Catedral Metropolitana localizada en el corazón de la ciudad de México dentro del centro histórico, fue construida entre 1571 y 1791. Es considerada uno de los monumentos más importantes de la arquitectura Barroca Mexicana (Figura 1). Desafortunadamente la naturaleza del suelo de la Ciudad de México y la contaminación atmosférica deterioran constantemente este monumento. En 1972 una extensa consolidación fué llevada a cabo, restaurando la fachada. En la actualidad los campanarios y estatuas localizadas en lo más alto de la construcción muestran gran deterioro por corrosión.

El Museo Nacional del Virreinato de Tepotzotlán está localizado 50 Km. al noroeste de la ciudad de México, este Museo fue construido en un estilo barroco empezando la construcción en 1584. La principal fachada del templo fué construida en 1760 y fué sobrepuesta sobre la original del siglo XVII. La construcción fué abandonada en 1767 sufriendo una gran destrucción. En 1933 fué declarada Monumento Nacional pero su restauración no empezó hasta el año de 1960. La naturaleza de la piedra usada para la construcción de la fachada es particularmente sensible a la corrosión atmosférica (Figura 2).

1.2 ANTECEDENTES SOBRE CARACTERIZACION Y CINETICA.

El efecto de la porosidad y la interacción entre la difusión y la reacción ha sido poco estudiado y por lo mismo se conoce poco al respecto. Los poros pequeños en las piedras de construcción no debilitan en forma dramática la resistencia de la piedra, sin embargo, estos poros permiten que los contaminantes ácidos penetren bien dentro de la piedra y por lo tanto son de primordial importancia para el deterioro potencial y las expectativas de vida de los materiales. Desafortunadamente, muchos estudios previos sobre los materiales de construcción no incluyen aspectos de caracterización de la textura porosa ni de la composición química de los poros.

Este aspecto no ha sido estudiado cuidadosamente para las piedras utilizadas en construcción. Se ha estudiado muy detalladamente para los casos en que el sólido poroso es un catalizador, de hecho, en este caso, es la base de muchas reacciones en la industria petroquímica (Satterfield y Sherwood, 1963). También se ha estudiado bastante ultimamente para sólidos que reaccionan para producir gases como en la gasificación de carbón, sin embargo, este fenómeno no se ha podido entender y explicar bien para minerales porosos que se disuelven en soluciones ácidas.



Figura 1
Catedral Metropolitana



Figura 2
Fachada del Museo de Tepetzotlán

Dos formas en que la reacción y la difusión interactúan en la disolución de sólidos porosos han sido parcialmente investigadas. La primera ocurre cuando una muestra de piedra porosa es colocada en ácido pobremente mezclado, la disolución ocurre por una secuencia de 3 pasos. En el primer paso, el ácido y otros reactivos se difunden a la superficie del sólido; en el segundo, reaccionan con la superficie; y en el tercero, aquellos productos de reacción solubles, se difunden para alejarse de la superficie. Los pasos primero y tercero son procesos físicos y por lo tanto se ven afectados por factores físicos como coeficientes de difusión y tensiones superficiales. El segundo paso involucra la cinética química como en el caso de la calcita antes mencionada. Existen estudios de esta secuencia para catálisis (LEVENSPIEL, 1972), para acidificación de pozos petroleros (Lun. et al., 1975).

La segunda forma de interacción entre la reacción y la difusión ocurre cuando el ácido penetra significativamente hacia dentro de los poros del sólido. Esta penetración puede llevar, ya sea a debilitar la piedra, o a resquebrajarla por descascaramiento más que a una erosión superficial mas lenta. A pesar de que este problema no ha sido suficientemente estudiado, existen situaciones similares para el deterioro de los dientes, por efecto de caries. Cuando el esmalte dental se ve atacado por ácidos, se disuelve en la superficie del esmalte y bastante adentro del mismo, pero cerca de la superficie ocurre precipitación. (Cussler, 1982)

El deterioro ocurre como resultado de la humedad, temperatura y abrasión (Caner et al; 1976), recristalización de sales solubles asociadas con el cambio químico. Las reacciones químicas se inician por constituyentes normales, contaminantes de la atmósfera y agua de la tierra. Estos autores realizaron un estudio donde tomaron muestras de cada uno de los 6 edificios mostrados en la tabla 4, éstas se tomaron a 1 mm. de la superficie, en la superficie y en el interior de las muestras y las analizaron empleando un Microscopio electrónico de barrido (Phillips E.M. 300) con dispositivo EDAX y los resultados se muestran en la tabla 4.

Exámenes de sedimentos llevaron a Davies et al (1975) a concluir que el material orgánico puede causar un incremento en el pH acumulando grandes cantidades de iones Mg y produciendo CO₂ y formándose dolomita, los iones de Mg inhiben la formación de calcita pero no de la aragonita. La presencia de yeso en el Sivas es probablemente el resultado de la contaminación atmosférica, aunque la acción meteorológica puede también ser significativa.

Tabla 4

Muestra	Resultados de Rayos X		
	Superficie	Grieta	Interior
Universidad de Harran	Calcita α-cuarzo Dolomita	-----	Calcita
Castillo de Harran	Calcita Yeso α-cuarzo	Calcita	Calcita α-cuarzo
Templo de Evromos	Calcita Dolomita α-cuarzo Oxalato de calcio monohidratado cloruro de calcio monohidratado	Calcita Dolomita α-cuarzo	Calcita Dolomita
Teatro de Miletus	Calcita α-cuarzo	Calcita Dolomita	Calcita α-cuarzo
Hospital Seljuk de Sivas	Calcita Yeso α-cuarzo Cloruro de Potasio	Calcita Yeso α-cuarzo	Calcita Yeso
Teatro Arycande	Calcita Dolomita α-cuarzo	Calcita Dolomita Aragonita	Calcita Dolomita

Algunos productos empleados para consolidar, reaccionan con el material pétreo formando nuevas especies que se detectan a poca profundidad, contribuyendo en algunas ocasiones a la falta de cohesión y aumento de área específica por la alteración (Franchi et al, 1978). En 1941 se consolidó con $MgSiF_6$, después de 30 años el deterioro aumentó y se protegió con gasa y metacrilato (Elvacite 2044), se quitó el metacrilato con xilol y se moldearon con hule de silicón. Se tomaron muestras de no más de 4mm. de espesor y se estudiaron empleando los siguientes métodos:

- 1.-Composición mineralógica empleando difracción de Rayos X,
- 2.-Porosidad, %volumen de poros/volumen total
- 3.-Capacidad de absorción, cantidad en peso o volumen de agua que satura la muestra seca.

- 4.-Peso específico aparente, fue obtenido de la relación entre peso seco y volumen aparente de la muestra (volumen incluyendo poros)
- 5.-El peso específico fue calculado de la relación entre el peso seco y el volumen real de la muestra (volumen excluyendo poros)
- 6.-Investigaciones morfológicas y análisis químicos fueron llevados a cabo en un espectrofotómetro dispersivo de Rayos X conectado con un microscopio electrónico de barrido.
- 7.-Todas las pruebas se observaron para obtener la primera aproximación de estructura y consistencia.

Observaciones Estereomicroscópicas.

Las observaciones estereomicroscópicas sirven para un examen rápido de las características estructurales y para hacer una selección entre las muestras alteradas superficialmente y las más alteradas y permite la selección de muestras significativas para el estudio por microscopio electrónico de barrido.

El resultado del análisis mineralógico de las muestras tomadas a profundidad consiste de calcita y algunas veces dolomita, con yeso y fluorita presente en casi todas las muestras, opaltridimita y phyllosilicatos. El análisis mineralógico en la superficie muestra que todas las muestras tienen yeso en grandes cantidades, fluorita y cuarzo. En el análisis con el Espectrofotómetro Dispersivo de Rayos X en el área de la muestra se observa la presencia de trazas de silicio, azufre, magnesio, aluminio y fierro. En una muestra de la capa superficial donde hay falta de cohesión se puede observar un gran incremento en la porosidad. En general existe una mayor concentración de calcio en la parte interna y de silicio y azufre sobre la superficie.

Daiev M and Doicminov. S., (1979) determinaron microcantidades de Fe, Co, Mn, Zn, Cu, Cr, La, Sc, Au, Pt, Cs y Se, por activación de neutrones. Fueron tomadas 125 muestras de aire mensualmente durante un año alrededor del área de algunos monumentos, lo cual permite conocer las concentraciones de los microcomponentes durante diferentes estaciones del año. Las altas concentraciones de ciertos gases en la atmósfera (SO_2 , CO_2 , CO, N_2 , O_2) unidos con catalizadores metálicos (Fe, Cu, Zn, Mn) han llevado a destruir la capa de pigmento de pinturas murales. Se utilizaron métodos fotométricos, polarográficos, emisión de espectro por Absorción Atómica, espectro de Rayos X, Fluorescencia de Rayos X, Espectrografo de Masas, Fotoactivación y Activación de Neutrones. El estudio muestra que el último tiene potencial para analizar más elementos y no es necesario emplear una gran pureza de reactivos usados después de la irradiación. Existe la necesidad

de un reactor nuclear y seguridad para rayos radiactivos. Las muestras fueron tomadas con un electroaspirador A-200, el aire fue muestreado a una velocidad de 100 dm³/min. y 6000 dm³ fueron usados para cada prueba. Los resultados se muestran en la tabla 5

Tabla 5

Metal	Fe	Cu	Zn	Cr	Co	Se	La	Au	Pt	Mn	Sc	Cs
% x10 ^e	314	51	150	2.2	1.1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1

Las muestras se tomaron a intervalos de 1 hora, se observó que en primavera y verano el Fe, Co, Cr y Au decrecen y el Zn, Cu, La, Pt, Sc, y Cs incrementan y el manganeso y selenio no muestran gran variación.

Tres factores litológicos controlan la durabilidad de la piedra caliza (Kozlowski et al, 1990) estos son: Textura de grano grueso, alta cristalinidad y contenido de cuarzo. Estos factores dan buena resistencia a la piedra contra la intemperización.

La formación de yeso a profundidad dentro de la piedra, es el factor dominante del deterioro. La estructura de la piedra controla la velocidad de formación de yeso. Este proceso de corrosión cambia la porosidad original de la piedra. La porosidad de ambos granos gruesos y finos se debe a la presencia de macroporos debido a que los diámetros de poros son mayores de 0.05 µm, de acuerdo a la clasificación adoptada por IUPAC. No se detectó distribución de mesoporos o microporos, la distribución de macroporos se obtuvo con un porosímetro de mercurio encontrando un rango de radio de poros entre 0.05 - 7.5µm (500-75000Å).

Gráficas v-t para variedades de grano fino, muestran que pequeñas cantidades de yeso no aumentan significativamente el área de superficie, sin embargo, cuando la humedad excede de 50 a 60%, el contenido de yeso dentro de la estructura de la piedra caliza aumenta la condensación capilar. Esto indica que el yeso modifica el sistema poroso de la piedra de granos finos, cambiando el diámetro de poro. Por lo que el proceso de intemperización también altera la estructura porosa del componente calcítico en el grano grueso (cristal de sparitic) cuyo tamaño promedio varía entre 25 y 30 µm. y para el grano fino con tamaño entre 10 y 15 µm.

Otra posible causa de la corrosión puede ser el aumento del área de superficie, debido a que los cristales tienen un tamaño más pequeño en la piedra. Sin embargo, para la piedra calcítica, el área de superficie de la piedra no deteriorada es mayor que la deteriorada, lo cual se puede deber a la presencia de yeso en los poros.

Existen estudios que muestran que la reducción de permeabilidad se debe al cambio de salinidad (Arenas et al, 1986), y puede también ocurrir debido a la formación de arcillas no expandibles como illita o kaolinita y ese cambio de permeabilidad puede ser influido por cambios de pH. Los experimentos nos muestran que el daño depende de la composición del mal fango, temperatura y tiempo de estancado. Una muestra saturada con agua y posteriormente secada tiene menor permeabilidad y a mayor distancia del centro existe mayor permeabilidad. La más baja permeabilidad de la muestra mojada se debe al hinchamiento de arcilla que no pudo ser quitado en un ciclo de secado de 24 horas a 100°C, además el lavado reduce la porosidad. La reducción de la permeabilidad se debe al bloqueo de la superficie, por la presencia de mica y arcilla expandible, así el hinchamiento de arcilla y la dispersión son los responsables del mecanismo. Arenas et al concluyen con los siguientes puntos:

- La reducción de permeabilidad en la roca -fluido es de 30% y no hay cambio con respecto a la presión, la temperatura y el tiempo de estancamiento.
- Dos mecanismos de deterioro se presentan en el deterioro de la roca, 2/3 del efecto es sobre la capa de superficie delgada y el otro tercio está en el grueso de la roca.
- El 90% de permeabilidad original se puede restaurar por cepillado con alambre o corte quitando el daño de la superficie pero no del resto. -Los lavados con especies como metanol no restauran la permeabilidad y pueden causar deterioro.

Pocos métodos de caracterización de textura han sido estandarizados (Baiker, 1985). Algunos de ellos permiten determinar el área de superficie total (método BET), densidad aparente del sólido (picnométricamente), y la distribución de tamaño de poros (por condensación capilar de nitrógeno y porosimetría de mercurio).

Métodos de Adsorción de Gases.

La adsorción de gases es usada principalmente para medir el área superficial, mientras que la condensación capilar, da información acerca de la estructura porosa (distribución de tamaño de poros, volumen de poros). La quimisorción (dadas las interacciones específicas que requiere) mide un tipo de sitio ó área parcial de la superficie, mientras que la fisisorción (que se desarrolla haciendo participar interacciones de naturaleza más general) mide la superficie total.

Determinación del Area de Superficie Total.

El principio de medición es determinar el número de moléculas gaseosas requeridas para cubrir la superficie del sólido con una monocapa de adsorbato. Si el área ocupada por una molécula es conocida, el área de superficie puede ser calculada del número de moléculas gaseosas adsorbidas volumétrica o gravimétricamente. La isoterma representa la cantidad de gas adsorbido sobre el sólido, en equilibrio, a una temperatura dada como función de la presión.

Los cinco tipos más importantes de isotermas fueron clasificados por Brunauer, Deming, y Teller, y corresponden a diferentes modalidades en el desarrollo de una monocapa, que más tarde se convierte en multicapa, y finalmente en una fase condensada.

La isoterma de Langmuir supone una quimisorción reversible. Un comportamiento asintótico estará relacionado a la formación de una monocapa. Esta isoterma corresponde al llenado de poros estrechos (carbón activado, de poros finos de sílica gel y zeolitas) por lo tanto el carácter asintótico en la isoterma de diversos materiales porosos se atribuye al llenado de microporos.

La cantidad de gas adsorbido aumenta desmedidamente a cierta presión relativa y esto se atribuye a la condensación de fluido en los poros (condensación capilar). Las ramas de adsorción y desorción no coinciden, la región de condensación capilar de la curva puede ser usada para encontrar la distribución de tamaño de poros del sólido. Varias ecuaciones han sido propuestas para la descripción analítica de las isotermas de adsorción, la más conocida y la más importante para mediciones de superficie es la de BET.

Métodos de medición.

Varios métodos son usados para medir la cantidad de gas adsorbida sobre un sólido, los más comunes son los métodos volumétrico y gravimétrico. En adición, los métodos de flujo son empleados para medidas tanto de fisisorción como de quimisorción.

En los métodos volumétricos, la cantidad de gas adsorbida es determinada por medición del decremento en la presión del gas adsorbido en el sistema, que permite un balance de adsorbato.

Para mediciones gravimétricas pueden ser usadas la balanza de resorte de cuarzo ó las microbalanzas electrónicas comerciales. Ambas permiten continuos registros del peso de la muestra.

Los métodos de flujo pueden ser clasificados en dos tipos: continuos y de pulso. En los métodos de flujo continuo una mezcla de gas acarreador y gas adsorbato se permite que fluya sobre el sólido, y la concentración del gas adsorbato es medida antes y después del contacto con el sólido, usando un detector apropiado (por ejemplo celdas de conductividad de calor). La cantidad de gas adsorbido puede ser determinado de la diferencia de los dos signos del detector por medio de mediciones de calibración. En el método de pulso, el gas adsorbido es alimentado discontinuamente en una corriente continua de gas acarreador. En este caso también la cantidad de gas adsorbida es determinada por medición de la concentración de gas adsorbido en el acarreador de gas antes y después del contacto con el sólido. El método de pulso es ampliamente usado en la industria, en particular para medición de adsorción selectiva (por ejemplo determinación del área de superficie de un metal), porque esto puede ser llevado a cabo más rápido que las mediciones gravimétricas y volumétricas. El método dinámico no mide necesariamente valores en equilibrio (isoterma).

Es de importancia en las determinaciones del área superficial por adsorción de gases quitar los contaminantes adsorbidos, para este propósito la muestra es calentada bajo vacío o en una atmósfera de gas inerte, a la más alta temperatura seleccionada y el mejor vacío mas completa será la remoción de los contaminantes. La sinterización puede llevarse a cabo a temperaturas, mucho más bajas que las correspondientes al punto de fusión.

La condensación capilar determina la distribución de tamaño de poros. En la adsorción de un gas sobre un sólido poroso, la adsorción sobre la superficie es frecuentemente superimpuesta sobre condensación en los poros. Una distinción es hecha entre condensación en microporos (poros de tamaño de poros de un diámetro menor de 2 nm.) y cierta condensación capilar en mesoporos.

La Porosimetría de Mercurio es usada para medir la distribución de tamaño de poros en el rango de mesoporos y macroporos, las mediciones estan basadas en el principio de que el ángulo de contacto θ entre el mercurio y un sólido no humedecible es mayor que 90° , así que solamente a altas presiones el mercurio penetra en los poros. La relación entre el gradiente de presión requerida y el radio de poros, suponiendo que los poros son cilíndricos, es:

$$P = -2\sigma \cos\theta / r_p$$

Para algunos sólidos no humedecibles el ángulo está entre 110 y 140° y el ángulo de contacto medio es de 130°, la determinación de la distribución del tamaño de poros requiere de la medición de cantidades de mercurio que penetran en los poros a una presión dada, en el equipo comercial disponible; la presión máxima es de 3500 bar, la cual corresponde a un diámetro de poros de cerca de 4 nm si el ángulo de contacto es de 130°; en la práctica la Porosimetría de Mercurio es usada principalmente para el rango de tamaño de poros de 5 a 15 000 nm.

Existen varios modelos para el cálculo de área de superficie de datos de porosimetría, para poros cilíndricos:

$$S_p = \frac{2}{m} \int_0^{V_p} dV/r_p$$

El valor de la integral es encontrado por integración de la curva de distribución de radio de poros.

Otro método de análisis en el cual no es necesario postular una geometría de poros particular, y su expresión para calcular el área de superficie específica es:

$$S_p = - \frac{1}{m\sigma \cos\theta} \int_0^{V_p} P dV$$

La integral es calculada a partir de la curva medida $dV[P]$. Finalmente se enfatiza que la seguridad de distribución de tamaño de poros es a menudo sobreestimada.

Los monumentos históricos contruidos de piedra de origen natural, sufren deterioro en el medio ambiente agresivo, este deterioro es función de: la porosidad, la estabilidad química, y la capacidad de absorción de los materiales (Segovia et al, 1988). Emanometría de radón fué empleada para determinar el conteo total de partículas alfa emitidas por la superficie de muestras de monumentos históricos, "in situ" y en el laboratorio.

Los resultados muestran que hay una correlación lineal entre la porosidad de la piedra determinada por métodos tradicionales y su emisión de partículas alfa.

Pruebas de Resistencia Mecánica.

El tiempo de vida de los catalizadores es a menudo limitado en la práctica por sus propiedades mecánicas. En adición a la fuerza mecánica, la resistencia a la abrasión es particularmente importante, especialmente cuando los catalizadores son usados en un reactor de lecho fluidizado.

Varios métodos son conocidos para medir la resistencia mecánica. Un método comúnmente usado consiste en comprimir una capa de partículas con un pistón y medir la dislocación del pistón como una función de la presión aplicada. La caída de presión de un gas que fluye a través de la cama es también frecuentemente medida, esto puede dar información acerca del tamaño de las partículas.

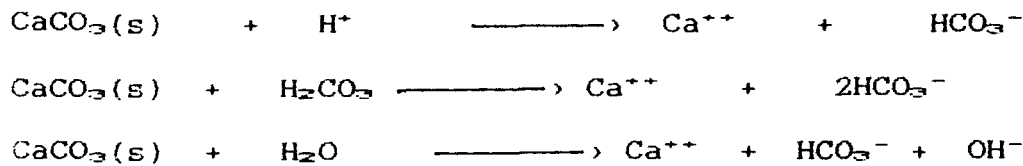
La resistencia a la abrasión de las partículas es probada sometiéndolas a un movimiento abrasivo. Un método común es someter las partículas a un movimiento rotatorio. Placas deflectoras especiales son a menudo unidas con el tubo para intensificar la acción abrasiva.

Química del Deterioro de las Piedras.

Hay tres aspectos clave en la química del deterioro de las piedras: la cinética química, el efecto de la porosidad de la piedra, y la interacción entre cinética y difusión dentro de los poros.

En términos generales, la cinética química cada vez se comprende mejor. Por ejemplo Plummer et al. (1978), estudiaron la cinética de disolución de la calcita. Para ello, tomaron partículas con un área entre 44.5 y 96.5 cm²/gr, usaron aproximadamente 20gr de este material con 800 ml. de solución en sistemas CO₂ - H₂O y emplearon el método de variación de pH y el de pH constante. El pH se varió de 2 a 7 y la presión del CO₂ se varió desde 0 hasta 1atm y la temperatura fué variada de 5 a 60°C.

En ausencia de inhibición del ión fosfato han demostrado que existen tres reacciones importantes:

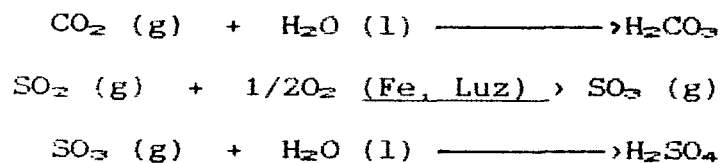


La primera reacción es la más importante en presencia de ácidos fuertes, mientras que la última predomina en soluciones básicas. Los coeficientes cinéticos de estas ecuaciones son conocidos, pero solamente para piedra no porosa disolviéndose en ácido perfectamente mezclado.

Se concluye que la primera reacción es muy rápida comparada con la segunda y tercera, tal que las actividades del H_2CO_3 y agua en la superficie son esencialmente iguales a su valor en el fluido mientras las actividades en la superficie de las otras especies (H^+ , OH^- , HCO_3^- , CO_3^{--} y Ca^{++}) tienen los valores en equilibrio a una presión parcial del CO_2 fija debido a que la primera reacción es muy rápida.

Los resultados pueden ser usados para predecir la velocidad de disolución de calcita en sistemas de $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, el mecanismo provee las bases teóricas para calcular efectos de iones foráneos que no inhiban la cinética de disolución del calcio.

Algunas de las reacciones que se llevan a cabo en el medio ambiente son las siguientes: (Skoulikidis and Papakonstantinou, 1981)

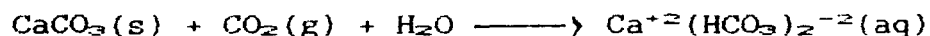


La literatura revela que ocurren 3 tipos de ataque atmosférico sobre las piedras calizas y mármoles:

- a) Congelamiento de agua en fisuras.
- b) Ataque ácido (CO_2 , SO_2 , H_2O) seguidas por disolución de piedra.
- c) Ataque del SO_2 , seguido por la formación de ácido (sulfatación) sobre la superficie de la piedra.

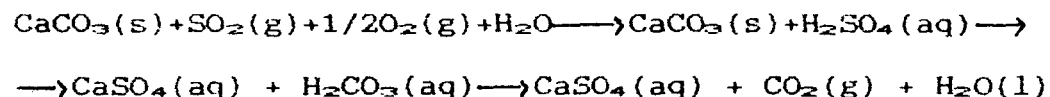
El tipo a) es muy raro en Grecia y en otros países juega un rol pequeño en el deterioro de piedra caliza y mármol en comparación con otro tipo de ataques.

El ataque del tipo b) sin SO_2 , ha estado siempre presente y consiste de la siguiente lenta y bien conocida reacción.



Esta reacción causa la disolución de las piedras y lleva a formar estalactitas cuando el agua se evapora, esto sucede sólo en presencia de agua, es decir monumentos en contacto directo con el agua de lluvia.

Debido al tráfico e industrialización el contenido de CO_2 ha aumentado y el SO_2 ha aparecido en grandes cantidades, así en paralelo con la reacción anterior una nueva reacción ocurre y es mucho más rápida.



Esta reacción toma lugar en las superficies que están en contacto con el agua de lluvia. Las consecuencias de esas reacciones tienden a la siguiente fase activa intergranular, producen la disolución local de altos relieves, exfoliaciones, y el deterioro de piezas de mármol. Este ataque es sin duda el más desastroso de todos y una forma de eliminarlo es eliminando el contacto del monumento con el agua de lluvia, poniéndole una cubierta in situ.

Si se hace esto y sobre la superficie no hay agua, ataca el tipo (c) sulfatación sobre piedras y mármoles.



Los autores concluyen con los siguientes puntos:

- 1.- La capa de yeso formada sobre el mármol usado en monumentos y estatuas, sobre superficies que no están en contacto con el agua de lluvia, consisten de 85 a 97% de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, el

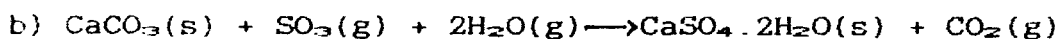
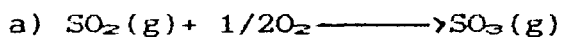
remanente es $\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y CaCO_3 .

- 2.-El espesor de la capa de yeso fue medido en varios puntos sobre la superficie de las estatuas, y éste varía de 0.1 a 1.5cm.
- 3.-Comparando fotografías y copias de estatuas tomadas a intervalos sobre los últimos 60 años, muestran que la aceleración del ataque de SO_2 coincide con el inicio de la intensa industrialización en el área de Atenas.
- 4.-La superficie de la capa de yeso debe ser conservada porque esas superficies retienen detalles sobre las estatuas, cuando las superficies de yeso son lavadas se pierden las interfases de yeso - mármol.

5.-La reacción de sulfatación total:



Actualmente consiste de dos reacciones consecutivas.

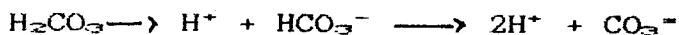


La disolución de calcita en ácidos es de interés en muchos campos de la ciencia (Lund et al, 1975) y las relaciones de equilibrio en el sistema calcita-ácido carbónico -agua han sido estudiadas extensivamente.

Como la calcita es una sal de ácido débil, ésta se disolverá en cualquier ácido más fuerte:



El producto de reacción puede participar en algunas otras reacciones:



La velocidad de reacción específica para la hidratación del CO_2 y la deshidratación del H_2CO_3 son relativamente pequeñas comparadas con la velocidad de disociación iónica del ácido carbónico consecuentemente la velocidad de disociación iónica puede ser considerada infinitamente más rápida con respecto a las otras dos reacciones.

La velocidad de disolución de calcita en ácido es una reacción heterogénea rápida que estará limitada por la cinética de la reacción en la interfase sólido líquido y por la transferencia de masa de reactivos y productos a través de la capa frontera del fluido. Cuando la calcita se disuelve en un ácido débil los reactivos y productos formarán un sistema buffer en la capa frontera, la cual puede afectar significativamente la velocidad de disolución. El mecanismo de disolución de calcita por CO_2 acuoso ha sido estudiado obteniendo amplios resultados. La disolución es controlada por la difusión del ácido a la interfase sólido líquido. La velocidad de hidratación del CO_2 en la capa frontera, la tasa cinética sobre la superficie y por difusión y reacción de productos a través de la superficie.

Cuando la calcita se disuelve en un ácido fuerte tal como el HCl la formulación del problema cambia marcadamente. La disociación del producto ácido carbónico será suprimida por la presencia del ácido fuerte (tanto como su concentración sea mayor de 10^{-6}gmol/lt); además la primera reacción puede ser considerada irreversible. Por lo que la disolución estará limitada por la difusión del ácido a la superficie de calcita y/o la reacción en la interfase sólido líquido.

La disolución de la calcita en HCl fue estudiada empleando un sistema de disco rotatorio (Lund et al, 1975). Los experimentos se llevaron a cabo a 800psig, en un amplio rango de condiciones. La concentración ácida fue variada entre 0.1 y 9N HCl , la velocidad de rotación del disco varía entre 100-500rpm. Y las corridas fueron hechas a -15.6° , 1° , y 25°C . En algunos de los experimentos fue agregado cloruro de sodio a las soluciones ácidas para bajar el punto de congelación de la solución.

Los flujos difusivos iónicos de multicomponentes de reactivos y productos fueron definidos de una manera fundamental y los perfiles de concentración de los iones fueron determinados en la capa frontera numéricamente por integración del sistema de ecuaciones de difusión convectivas acopladas. El efecto de la densidad variable y viscosidad sobre la velocidad del fluido en la capa frontera fue tomado en cuenta. La ley de velocidad para disolución de calcita en HCl es $-r_A = K_{\text{HCl}}$ y K fué determinada a -15.6°C .

Cuando un sólido suspendido se disuelve en ácido, los iones disueltos, pueden difundirse más tarde en la suspensión (Cussler, et al; 1983) . En algunos casos los iones disueltos se precipitarán en el mismo sólido del que fueron disueltos, este efecto depende de la solubilidad, se puede suponer que el proceso es controlado por difusión. Las predicciones dependen de los procesos de difusión y disolución en paralelo y representan un análisis de extensión donde la difusión y reacción ocurren secuencialmente.

Para modelar la disolución de un sólido poroso, se idealizó el sólido como una suspensión de muy pequeñas partículas con respecto a la distancia de penetración del ácido, se pueden ignorar los cambios de concentración alrededor de la partícula y considerarse como un sólido poroso continuo. Se hacen tres consideraciones clave. El primero es que se supone que la solución se comporta como ideal, en la segunda se supone que todas las especies tienen los mismos coeficientes de difusión y en la tercera se supone que las reacciones de disolución y precipitación son mucho más rápidas que la difusión, y están en equilibrio.

Estas suposiciones merecen reflexión. Las primeras dos son rutinariamente hechas en ingeniería química, pero son raramente hechas en química de soluciones, por lo que estas suposiciones implican que no existen uniones electrostáticas entre los iones y no hay efectos multicomponentes, la tercera suposición que la reacción es mucho más rápida que la difusión, es la más importante, esto significa que las concentraciones de todas las especies están relacionadas por los productos de solubilidad. La suposición es cierta dentro de los poros y es incierta en la interfase entre el sólido y el ácido, esperamos que la región de interfase sea muy delgada debido a que nuestros experimentos son muy rápidos. Con esas suposiciones se pueden calcular las velocidades de disolución y precipitación dentro del sólido. Se estudiaron los casos de un componente sólido y dos componentes sólidos. Para el caso en que un componente sólido se disuelve en ácido, la disolución es rápida y está sujeta a el equilibrio.

Empleando las ecuaciones de equilibrio y de continuidad para las especies disueltas en ácido, se llega a la siguiente ecuación.

$$r_1 = [v_1 (1 - v_1)] \{ D[M_1] (\partial \ln[H] / \partial Z)^2 / (1 + v_1^2 [M_1] / [H]) \}$$

Si r_1 es positiva, el sólido se disuelve, y si r_1 es negativa el sólido se precipita. La ecuación anterior nos muestra que el

coeficiente estequiométrico de los iones [H] nos determina si el sólido se disuelve o precipita, esto es porque todas las cantidades entre llaves son positivas, así que el signo es determinado por ν_1 . Si el rango del coeficiente varía de 0 a 1 la r_1 es positiva y existe disolución en los poros, si el coeficiente estequiométrico está fuera de ese rango la ecuación nos predice que r_1 es negativa y existe precipitación en los poros.

La disolución y precipitación en sólidos porosos ocurre en la superficie del sólido en todos los casos, pero la precipitación puede ocurrir dentro de la región del sólido. Se muestran algunos ejemplos en la tabla 6.

Tabla 6			
<u>Reacción química</u>	<u>Acido</u>	<u>Equilibrio</u>	<u>Predicción</u>
$\text{CaSO}_4 + \text{H}^+ = \text{Ca}^{++} + \text{HSO}_4^-$	HCl	$[\text{Ca}] = K_1 [\text{H}]^{1/2}$	disolución
$\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ = \text{Ca}^{++} + \text{HCO}_3^-$	HCl	$[\text{Ca}] = K_1 [\text{H}]^{1/2}$	disolución

Cabe mencionar que los resultados experimentales estuvieron de acuerdo con las predicciones.

Barras de acero en concreto reforzado son protegidas de la corrosión por el alto pH alrededor del concreto. (Papadakis, et al; 1989) Este ambiente alcalino es destruido por la reacción de CO_2 atmosférico con el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de la masa de concreto, cuando este proceso llamado carbonatación de concreto, alcanza la barra reforzada, la corrosión de ésta puede comenzar. En este documento el proceso fisicoquímico en este fenómeno es presentado y modelado matemáticamente. El modelo es complejo pero ciertas simplificaciones de acuerdo a suposiciones son posibles, las cuales nos llevan a un frente de carbonatación y una simple expresión analítica para la evolución del frente en función del tiempo, en términos de parámetros de composición del cemento y concreto y condiciones ambientales. Esta expresión simple da muy buenos resultados comparados con resultados experimentales.

1.3 ANTECEDENTES SOBRE CONSOLIDANTES

El acelerado deterioro de los edificios prehispánicos y coloniales ha provocado la realización de muchos esfuerzos para lograr una adecuada preservación. Estos esfuerzos incluyen tratamientos con sales inorgánicas, polímeros orgánicos y alcoxisilanos. De acuerdo con nuestro conocimiento, las sales

inorgánicas han sido las más utilizadas hasta la fecha, pero también son las que han tenido menor éxito. Una técnica común involucra lavar el mármol, por ejemplo, con hidróxido de calcio; el hidróxido tiende a precipitar dentro de los poros muy cerca de la superficie de la piedra, proveyendo una capa protectora contra la humedad y aún contra algunos ácidos. Sin embargo, la información existente hasta ahora respecto a los resultados con este método parece ser bastante decepcionante.

Se realizó un estudio de los productos principales de tratamiento de piedra (Amoroso, 1977) en la conservación y restauración de monumentos históricos.

La viscosidad y el peso molecular del polímero son los que hacen el producto apto para la protección o la consolidación.

Los principales productos que se emplean en la conservación de monumentos pétreos son:

Ceras.

Las ceras pueden ser naturales ó sintéticas, las naturales son ésteres de ácidos grasos y alcoholes de peso molecular elevado con una menor cantidad de ácidos, de alcoholes libres y de hidrocarburos, las ceras sintéticas son hidrocarburos polimerizados, ésteres e hidrocarburos oxidados. Estas ceras se aplican con un solvente o fundidas con calor y al aplicarse sobre la piedra presentan los siguientes efectos:

- Cambio de color (en presencia de humedad y de carbonato de calcio se forman jabones que blanquean el color original de la piedra).
- La hidrofobia adquirida inicialmente por la piedra desaparece después de algunos meses.
- Formación de eflorescencias.
- Poca profundidad de impregnación.
- Procedimiento de aplicación muy laborioso.

Silicatos alcalinos.

El vidrio soluble se empleó en 1857 para el tratamiento de la abadía de Westminster, después de 5 años se comprobó que tenía un efecto protector sobre la piedra, sin embargo al realizar pruebas de control de impermeabilización, cambio de color y resistencia a eflorescencias, los resultados fueron poco satisfactorios, formándose eflorescencias de carbonato de sodio y carbonato de potasio indeseables por razones estéticas y de resistencia mecánica.

Sales del Acido Fluorosilícico.

Las sales más empleadas son las de: Al, Pb, y Mg con las que se obtienen superficies duras y productos insolubles, los investigadores italianos piensan que se obtienen buenos resultados por inmersión de las calcáreas en una solución de sales siempre y cuando la piedra tenga una porosidad que permita una penetración profunda, en paredes verticales de un muro, el efecto de los fluosilicatos es nefasto ya que sólo penetra el agua quedando el sólido en la superficie.

Poliésteres no Saturados.

Son caracterizados por el grupo $-COO-$, se trata de un polímero lineal susceptible de reaccionar con las dobles ligaduras con un monómero tipo vinílico como el estireno; la reticulación también se puede iniciar por calor, luz ultravioleta, radiactividad y en este último caso se emplean radiaciones gama o electrones acelerados, el producto reticulado penetra poco profundo, tiene poca resistencia a la degradación termooxidante y tiene tendencia a fisurarse. La formulación de los poliésteres puede dar productos duros y frágiles, sólidos resistentes a choques o suaves y flexibles. A continuación se dan algunas de las características de estos compuestos.

- A temperatura ambiente su viscosidad varía entre 50 y 2500 c.p.
- La decoloración debida a la luz solar se reduce agregando benzofenol o monómero de metil metacrilato.
- No existen ataques biológicos.
- La temperatura máxima de servicio es de 120 a 150°C
- La penetración es del 5 al 10%

Resinas acrílicas

La transparencia, limpidez y resistencia a los agentes atmosféricos las han llevado a emplearse en la restauración de obras de arte.

Los monómeros son estables en ausencia de luz y aire, y se polimerizan espontáneamente con el calor, rayos ultravioleta y oxígeno.

El monómero base da productos duros y frágiles o suaves y deformables.

Resinas sintéticas

Características de efectos.

- Resistencia a luz solar
- Resistencia al cambio de color
- Resistencia a la intemperie
- Baja sensibilidad al agua
- Resistencia a la oxidación a temperaturas no muy altas
- Con el tiempo tienden a amarillarse ligeramente lo cual se puede eliminar agregando pequeñas cantidades de absorbentes ultravioleta del tipo phenone.
- No son atacadas por agentes microbiológicos.
- La temperatura de servicio varía entre 70 y 100°C
- Al tratar piedras con metacrilato de metilo y un copolímero acrílico, se encontraron propiedades de hidrofobia, protección contra la suciedad, y aumento de la resistencia al uso.
- Aspecto aceitoso en la superficie
- efectos negativos de sales cristalizadas
- No cambia mucho la permeabilidad al agua y al vapor de agua.
Se aplicaron acrílicos en la Basílica de Venecia y en el teatro griego de Erachea Minoa en Sicilia.

Resinas Epóxicas

Las resinas epóxicas están bien reticuladas y formuladas con las cargas convenientes, son insensibles a la acción del agua, se han

empleado bastante por sus características mecánicas, químicas, térmicas, de adhesión y de envejecimiento.

Hasta 1971 no había resinas epóxicas incoloras, por lo que tienden a amarillarse con el tiempo; se está experimentando aún con resinas epóxicas en la iglesia de Sta. Ma. Mayon de Venecia. Las resinas epóxicas protegen y consolidan, siendo los resultados muy satisfactorios.

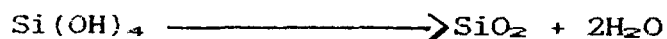
Silicones

Los silicones son de naturaleza organo-mineral con ligaduras entre el oxígeno y el silicio que recuerdan la configuración del cuarzo, estos productos hacen al material hidrofóbico y no impermeable al vapor de agua. Se trata por lo tanto de una piedra porosa en la que no se han llenado completamente los poros, pero tiene un revestimiento incoloro casi invisible que impide la aspiración capilar del agua permitiendo el paso del vapor.

Presenta las siguientes características:

- Su resistencia térmica varía de 50 a 300°C
- Presenta inercia química ante agentes como el sol, la intemperie y el nitrógeno.
- Tiene buena resistencia a ataques químicos y biológicos.

Esteres del ácido silícico



El tiempo que dura la reacción varía de 10 a 20 días.

El éster del ácido salicílico se mezcla con alquitrilalcoxisilanos reaccionando para dar alquipolisiloxanos, el radical alquilo imparte repelencia al agua mientras el SiO_2 tiene efecto de reforzamiento.

La tasa de reacción, profundidad de penetración, reforzamiento y repelencia al agua pueden ser controladas seleccionando con cuidado el grado de polimerización, solvente, catalizador y

relación de mezcla de ésteres de ácido silícico y alquiltrialcoxisilano.

La aplicación puede ser directa o rociada a baja presión, el tratamiento no se llevará a cabo con agua caliente o al sol directo porque se evaporan las sustancias activas y la temperatura de aplicación es de 10 a 20 °C, debe de consumirse de 2 a 10 Kg/m² a una profundidad de 10cm. Los esfuerzos con polímeros orgánicos han tenido un poco más de fortuna.

Esfuerzos más recientes se han centrado en la utilización de resinas epoxi, las cuales no solamente son hidrofóbicas, sino también consolidan los granos de la piedra. Las desventajas de las resinas epoxi son su alto costo y alta viscosidad; esta última inhibe su flujo a través de los poros hacia el exterior de la piedra. Es nuestra impresión que el uso de estos compuestos se verá incrementando en el futuro a pesar de que actualmente ello se ve con escepticismo. Consideramos que los polímeros se utilizarán cada vez con mayor frecuencia para reparar o "parchar" aquellos en grado avanzado de deterioro (De benedetto, 1981).

Un tercer tratamiento para retardar el deterioro de las piedras utilizadas en construcción utiliza los alcoxisilanos. Estos compuestos pueden reaccionar para generar polímeros con unidades estructurales del tipo: (Si - o - Si)_n.

En otras palabras, estos polímeros tienen un esqueleto silicio-oxígeno con cadenas laterales alquílicas. El polímero podría unirse directamente a los silicatos de la piedra convirtiendo el material resultante en hidrofóbico.

De hecho, la idea de unir químicamente a la piedra una capa anticorrosiva es atractiva, por lo cual esta alternativa parece una de las más prometedoras para proteger edificios y monumentos históricos. En el caso particular de México, este tipo de compuestos han sido aplicados en el templo mayor, específicamente a la Coyolxauhqui, (Franco, 1986).

Sin embargo, a pesar de que se ha logrado progresar en el control del deterioro de edificios antiguos, no existe todavía ningún método aceptado universalmente.

La piedra es tradicionalmente el más persistente de los materiales, (Gauri, 1974) pero su duración depende del tipo de

piedra y de su medio ambiente, especialmente cuando éste es urbano y rico en óxidos de azufre, nitrógeno y dióxido de carbono.

Las piedras más comunes usadas en la construcción son: el mármol, caliza, arenisca, basalto, granito, serpentinita y el verde antiguo. Las calizas y los mármoles están constituidas esencialmente por calcita y otras piedras por silicatos pero también pueden contener calcita. Todos estos materiales son atacados por el bióxido de carbono disuelto en agua que reduce el índice abrasivo de la roca (medida del grado en que el material resiste a la abrasión) y causa la disociación de los granos.

El bióxido de azufre transforma la calcita en yeso que es mucho más soluble en agua. Los efectos mecánicos incluyen la acción de humectación de los granos y el daño que produce cuando el agua penetra en la piedra y se hiela, tales procesos son responsables de la mayor parte del daño estructural en la piedra. Los efectos finales de la meteorización son: la formación de costras de suciedad, el desgaste de superficies pétreas, los desperfectos estructurales y la pérdida por parte de la piedra que envejece de la resistencia al desmoronamiento.

Las decoloraciones comunes se producen por eflorcencias que son sales solubles en agua y cristalizan en la superficie. Cuando las eflorcencias resultan hidratadas destrazan materialmente a la piedra.

Las superficies de la piedra pueden limpiarse con medios mecánicos y químicos. Los métodos mecánicos de limpieza incluyen el cepillado de la piedra y la aplicación de un chorro de aire, agua o arena. Las piedras no calcáreas y la manpostinano vidriada se limpian con productos químicos fluorados como el ácido fluorhídrico y el bisulfuro de amonio. Otros productos químicos (ácidos y álcalis) son útiles en la limpieza de los demás tipos de piedra, teniendo como inconveniente que todos los agentes químicos de limpieza penetran profundamente en la piedra y con ello tienden a corroerla y debilitarla.

Los perfluorpoliéteres poseen todos los requerimientos necesarios para ser usados como agentes protectivos de trabajos de arte en piedra. (Frediani et al, 1981). Los perfluorpoliéteres tienen un peso molecular entre 600 y 7000 y han sido probados en vista de su uso como repelentes al agua. Son permeables al oxígeno, nitrógeno y vapor de agua, insolubles en agua pero solubles en solventes orgánicos tales como fluorocarbonos, son reversibles,

cuando se rocían los perfluorpoliéteres sobre la superficie de la piedra tienen un peso molecular entre 6000 y 7000 y han probado dar buenos resultados por reducir la penetración de agua en dos terceras partes, son estables, no reaccionan con la piedra o el oxígeno, no se descomponen con la luz ultravioleta y son incoloros y transparentes.

Se realizaron aplicaciones en la piedra serena, que es una de las piedras más importantes empleadas en construcciones históricas florentinas. La eficiencia del tratamiento fue determinada por dos pruebas:

- a) Penetración de agua.
- b) Angulo de contacto de una gota pequeña de agua sobre la superficie de la piedra.

Se encontró que los mejores repelentes fueron el Fomblin YR y el Fomblin Y45 y se está estudiando su durabilidad en pruebas naturales y aceleradas.

Las piedras naturales para la construcción de edificios pueden ser obtenidas de rocas ígneas, sedimentarias o metamórficas. (Saiz and Bernier, 1981), Las principales construcciones españolas están hechas principalmente de rocas sedimentarias, piedras calizas y piedras areniscas. Ellas se formaron por partículas sin cementar producidas por el intemperismo de rocas más tempranas, por acumulación de esqueletos de animales o por deposición química en lagos o mares, con el paso del tiempo los sedimentos se unen mediante cementantes formando masas porosas.

La piedra caliza consiste principalmente de carbonato de calcio y la piedra arenisca de cuarzo. El microscopio electrónico de barrido es una buena técnica para determinar el deterioro de la piedra y para estudiar el mecanismo de formación de sustancias inorgánicas sobre la superficie de la piedra. Se toma un fragmento de la muestra se cubre con carbón y con oro y se examina en un microscopio electrónico de barrido (Hitachi HHS-2S) interconectado con un analizador dispersivo de energía de Rayos X (EDAX). Los resultados fueron como siguen:

Las Piedras de construcción de la Giralda son de diferentes tipos de calizas. La piedra de la balaustrada consiste principalmente de un conglomerado de microfósiles cementados por una matriz calcárea. La disolución de una parte de la matriz, causada por la lluvia ácida en áreas expuestas, dan un aumento a un relieve de

fósiles. Esas partes erosionadas pueden ser observadas en las piedras que no son colonizadas por líquenes. Las muestras de piedra no deterioradas de las paredes muestran una capa gruesa de cristales de carbonato de calcio compacto. El análisis EDAX también da menores cantidades de Al, Si, Cl, K y Fe como constituyentes elementales. Las superficies alteradas están cubiertas por una incrustación negra, compacta, y separada en algunos casos. Análisis de esta incrustación dan como resultado que el mayor componente es el sulfato de calcio (yeso), aunque en pocos casos fueron encontrados cristales de cloruro de potasio, de cloruro de calcio, de cuarzo y de aluminosilicatos.

Para estudiar la composición de los constituyentes negros de las incrustaciones, éstas se molieron y se disolvieron en HCl 10N, el material insoluble fue lavado varias veces con agua destilada y recuperado por centrifugación, el material se encontró estar compuesto de cuarzo y aluminosilicatos de calcio unidas con partículas de carbón aéreas de forma esférica, superficie rugosa, alta porosidad y distribución de poros irregulares. De las emisiones de carros, los sulfatos, sulfitos y dióxido de azufre se adsorben sobre la superficie y se convierten en agentes de deterioro.

De los resultados reportados es evidente que el dióxido de azufre en el aire, es uno de los más importantes factores de deterioro en los monumentos localizados en el centro urbano de Sevilla, esos monumentos deteriorados están cubiertos por yeso oscurecido debido a la acción de todos los otros contaminantes del aire (gases y partículas sólidas).

CAPITULO 2

MARCO TEORICO Y MODELO DE DISOLUCION.

MARCO TEORICO

2.1 IMPERMEABILIZANTES Y CONSOLIDANTES

Debido a la necesidad de impermeabilizar y consolidar la piedra de los monumentos, a continuación se desglosan algunos métodos de consolidación de piedra (Gauri, 1974):

El primer método consiste en reemplazar los constituyentes de la piedra que sean propensos al ataque atmosférico. Por ejemplo, el hidróxido de bario se introduce en la piedra para formar carbonato de Ba o sulfato de Ba que son menos solubles que el carbonato de calcio que actúa como cementante en la piedra. El uso de una solución de hidróxido de Ba tiene el inconveniente de tener poca penetración en la piedra y lenta velocidad de reacción.

El segundo método consiste en depositar un compuesto resistente en los poros, como el SiO_2 que puede depositarse en los poros a partir de los silicatos orgánicos solubles en H_2O o ésteres de silicona. Si el silicato se aplica correctamente, el SiO_2 forma enlaces con la sílice de la piedra, por lo que este tratamiento se limita a piedras areniscas y rocas que contengan sílice, asegurándose de que los líquidos precipiten rápidamente ya que de lo contrario tienden a emigrar a la superficie, originando contrastes perjudiciales.

El tercer método, consiste en tratarla con monómeros y prepolímeros orgánicos. Después de que el monómero se ha introducido en la roca, se le hace polimerizar por medio de un agente curante en la solución. La polimerización produce la recementación de los granos sueltos de la piedra meteorizada. Algunos de los polímeros no sólo poseen propiedades de cementación sino que a la vez repelen el H_2O . Ambas propiedades son útiles para preservar la piedra. Sin embargo, si los polímeros absorben gases activos y radiación ultravioleta, se degradan y a la larga dejan la piedra sin protección. Al estudiar las resinas epóxicas alifáticas en una atmósfera concentrada de SO_2 , se encontró un resultado poco apropiado, debido a que los tamaños de poros en películas epóxicas varían de 10 a 20 Å y el tamaño de la molécula del SO_2 es de 5 Å, por lo que éste logra pasar la película y posteriormente la piedra.

La descomposición de algunos polímeros con la radiación ultravioleta, se debe posiblemente a que la radiación rompe los enlaces entre los átomos de C de los polímeros. Por esa razón se buscan polímeros que no absorban radiación ultravioleta (con longitudes de onda superior a los 290 nanómetros) respecto a esto, los polímeros de flouro-carbono se muestran adecuados. Uno de los métodos eficaces para seguir la degradación de los polímeros, consiste en determinar mediante espectrofotometría, la

absorción ultravioleta de películas de polímeros sometidos a una cantidad conocida de radiación ultravioleta, midiendo el ángulo de contacto que forma una gota de H₂O con la superficie del polímero, ya que el ángulo de contacto varía conforme la superficie se va degradando. Para que el polímero consolide la piedra, éste deberá impregnar la piedra profundamente sin rellenar enteramente los poros, para permitir a la piedra respirar. Para consolidar la piedra, como los polímeros son muy viscosos, se disuelven en solventes orgánicos y se aplican las soluciones polímero-solvente, aumentando en cada aplicación la concentración del polímero y el solvente emigra hacia el exterior por difusión. La planificación óptima exige ciertas propiedades que una piedra tratada debe adquirir como son: movimiento del agua por capilaridad en la piedra, permeabilidad de la piedra, resistencia a la compresión y reactividad química. Aunque a estas propiedades se les pueden asignar valores cuantitativos, no pueden desarrollarse valores aplicables universalmente, debido a la existencia de múltiples tipos de piedras.

Los mejores tratamientos han reducido la absorción del H₂O hasta la mitad. Para comprobar la resistencia a la compresión se suele aplicar una fuerza hasta que la piedra se rompe, tal método es inapropiado para una piedra alterada, porque la meteorización altera la piedra en mayor grado en la superficie, por lo que se debe medir la resistencia de la zona meteorizada capa por capa y en la prueba de reactividad química, la piedra tratada no deberá de tener más de la mitad de la reactividad de la piedra original.

Por otro lado, los silicones presentan menor resistencia química que otros plásticos, en especial que los fluoro-carbonos (Young, 1978).

Los consolidantes a base de éster del ácido silícico se han empleado en Estados Unidos y Canadá. Estos productos en el mercado se conocen como OH y H, el producto H provee a la piedra repelencia al H₂O y consolida la piedra (Hermeet, 1984). A continuación se dan algunos datos técnicos.

	H	OH
Constituyentes reactivos	75 %	75 %
Sólidos (después de curados)	35 %	35 %
Gravedad específica	0.90 %	0.94 %
Color	Incoloro a amarillo pálido	Incoloro a amarillo pálido

Algunos de los resultados obtenidos en piedra arenisca son los siguientes:

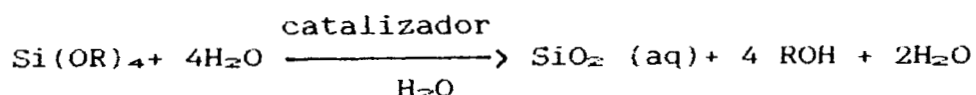
	Piedra no tratada	H	OH
Densidad	2.06	2.11	2.10
Porosidad	24	22.10	22.2
Absorsión de H ₂ O	7.13	1.80	6.45

La piedra consolidada incrementa dramáticamente la fuerza de compresión, el módulo de ruptura y la resistencia a la abrasión, a pesar de que sólo se deposita una pequeña cantidad de consolidante, lo que lo hace prometedor para tratar algunas piedras silíceas.

Los procedimientos de conservación más empleados a la fecha son los siguientes:

1. Gelatinas.
Desventaja: Enlaces fácilmente reversibles.
2. Vidrio acuoso.
 $K_2 SiO_3 (aq) + CO_2 \longrightarrow SiO_2(aq) + K_2 CO_3$
Desventaja: Formación de sales y poca profundidad de penetración.
3. Acido Fluorhídrico y fluorosilicatos.
 $2Ca(OH)_2 + MgSiF_6 \longrightarrow 2CaF_2 + MgF_2 + SiO_2 + H_2O$
 $Ca(OH)_2 + 2HF \longrightarrow CaF_2 + 2H_2O$
No hay efecto de cementante, por lo que persiste la erosión.
4. Ceras y Parafinas.
Desventajas: Poca profundidad de penetración y sellado de poros.
5. Hidróxido de bario.
Urea
 $Ba(OH)_2 + CO_2 \longrightarrow BaCO_3 + H_2O$
Desventaja: No hay efecto cementante.
6. Aplicación de sales metálicas como el Ca Cl₂.
Desventaja: No hay efecto de conservación.
7. Resinas Orgánicas.
Piedra deteriorada + Resina Orgánica \longrightarrow Piedra artificial
Resina orgánica = Acrílicos epóxidos, poliéster y poliuretanos.
Desventajas: Poca profundidad de penetración, sólo se recomienda para saturación completa.

8. Ester del ácido silícico.



Ventaja: Existe penetración profunda, y separación de cementante.

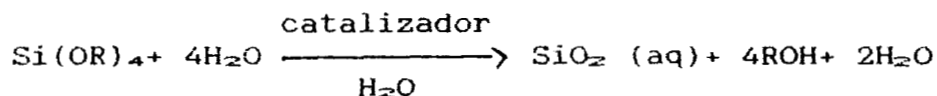
9. Agentes repelentes al H₂O, tales como resinas de silicón y silanos. En este proceso no se forman cementantes. La absorción de agua se reduce y con ella, la absorción de contaminantes. Este sistema puede ser usado en combinación con ésteres del ácido silícico.

La siguiente tabla 7, muestra una comparación de los consolidantes más comunmente utilizados.

En Europa las construcciones importantes fueron construidas de piedra caliza densa, granito y basalto, siendo las piedras porosas más sensibles al deterioro. Las piedras densas como el mármol, granito y basalto son menos susceptibles al deterioro debido a su densidad específica; los ésteres del ácido silícico no son tan usados en estas piedras, por lo que este proceso de conservación se emplea en piedra natural porosa.

De acuerdo a los conocimientos actuales, el éster del ácido silícico cumple con los requerimientos de un buen conservador, como son: Buena penetración y mínima reducción de la permeabilidad al vapor de agua.

Estos productos reaccionan:



ROH = Alcohol

Si O₂ (aq) = Gel de Sílice

Durante esta reacción, después de dos semanas se forma gel de sílica, la cual se suministra al sistema poroso de la piedra como un nuevo cementante, es decir, el cementante perdido por la intemperización se reemplaza por la gel de sílica, formándose 350 gr. de gel de sílica por kilogramo de agente consolidante y el nuevo cementante puede alcanzar una profundidad de 10 a 20 cm. en piedras muy porosas. La piedra consolidada es permeable al vapor de H₂O pero tiene la desventaja de no reducir considerablemente la absorción de agua y sustancias dañinas. Por esta razón es necesario adicionar una protección hidrofóbica, empleando organo-silicones, silanos o siloxanos.

La superficie tratada con el éster del ac. silícico (OH) posee un

TABLA 7 EVALUACION DEL PROCESO INDIVIDUAL PARA CONSERVACION DE PIEDRA.

PROCESO	CAMBIO DE COLOR	SEPARACION DE CEMENTANTE MINERAL/ORGANICO	PENETRACION A QUE PUEDE LLEGAR	FORMACION DE PRODUCTOS DAÑINOS NO VOLATILES	CAMBIO DE PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA	REDUCION DE ABSORCION DE AGUA
GELATINAS	POSIBLE	NO HAY SEPARACION DE CEMENTANTES	POCA	NO	PEQUEÑA	PEQUEÑA
ACIDO FLUORHIDRICO Y FLUOROSILICATOS	POSIBLE	POCA SEPARACION DE CEMENTANTE	POCA	SI	PEQUEÑA	PEQUEÑA
RESINAS ORGANICAS (RESINAS ACRILICAS Y RESINAS EPOXICAS)	POSIBLE	SEPARACION DE CEMENTANTES ORGANICOS	LIMITADA, EXCEPTO A SALTURACION COMPLETA BAJO VACIO	NO	CONSIDERABLE PUEDE LLEVAR A TERACION COMPLETA	MUY BUENA
ESTER DEL ACIDO SILICICO	NO	SEPARACION DE CEMENTANTE MINERAL (SiO ₂)	MUY BUENA	NO	PEQUEÑO	NO APRECIA-BLE
AGENTES REPELENTES AL AGUA (RESINAS SILICON, SILANOS, SILOXANOS)	NO	NO HAY SEPARACION DE CEMENTANTES	MUY BUENA	NO	PEQUEÑO	MUY BUENA

Todos los puntos negativos están cruzados con una diagonal.

reducido efecto de perlado, que no debe confundirse con el auténtico efecto hidrofóbico.

Para lograr una buena consolidación es necesario que todo el material de construcción sea impregnado con el consolidante de piedras OH, hasta alcanzar el núcleo sano de la piedra, así, se evita la formación de costras y el desconchamiento. Si es necesaria una segunda aplicación se recomienda hacerlo 3 semanas después del tratamiento inicial y como el consolidante de piedras OH contiene disolventes inflamables se deben evitar llamas y chispas. Este producto se conserva en solución durante 12 meses. Para prevenir el cambio de color se recomienda lavar la superficie de la piedra con un solvente (espíritu blanco) inmediatamente después de la saturación.

La velocidad de absorción de H₂O depende del radio de poro, (Folleto Wacker, Repellents, Munich, September, 1986) mientras que la altura a la cual el H₂O sube dentro del capilar es inversamente proporcional al radio capilar.

La ecuación para obtener la altura capilar, puede ser expresada como sigue:

$$H' = \frac{2 \sigma \cos \theta}{r \rho g}$$

donde:

H' = altura capilar en metros

σ = Tensión superficial del fluido que sube in Nm⁻¹

θ = Ángulo de contacto.

r = Radio capilar en metros.

ρ = Densidad de líquido en Kg/m³.

g = Aceleración debida a la gravedad ≈ 10 m/seg².

Si σ , g y ρ son constantes y el ángulo de contacto para sistemas humedecibles se aproxima a cero, la ecuación se simplifica a:

$$H' = \frac{.0015}{r} = \text{metros}$$

El ángulo de contacto es de gran importancia en la protección de edificios.

La capilaridad del material puede ser influida por una sustancia que reduce su humedad, así, si el ángulo de contacto se hace mayor de 90° la altura es negativa (Figura 3-a) y de esta manera se imparte la hidrofobia al material. Para tener repelencia al H₂O, no se debe sellar la superficie del material, (Figura 3-b), ésta se lleva a cabo forrando el material con repelente al agua, para que la permeabilidad al vapor se mantenga, para ello los silicones parecen ser ideales. En la (Figura 3-c) se observa una

capa repelente al agua pero impermeable al vapor de agua.
 Coeficiente de absorción de agua.

El coeficiente de absorción de H₂O se define a continuación:

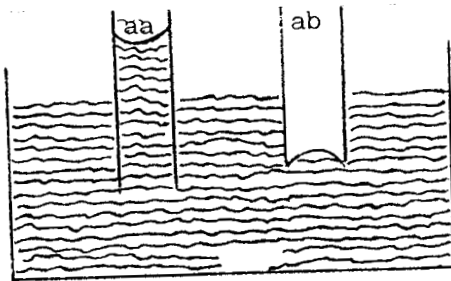
Si se grafica la absorción de agua W (en Kg/m²) de un material de construcción contra la raíz cuadrada del tiempo, se obtendrá una línea recta para muchos materiales. La pendiente de esta recta es llamada coeficiente de absorción de agua w'.

$$W \text{ (Kg/m}^2\text{)} = w' \cdot \sqrt{t \text{ (h)}}$$

de aquí se calcula el coeficiente de absorción de H₂O

$$w' = \frac{W \text{ (Kg/m}^2\text{)}}{\sqrt{t \text{ (h)}}}$$

w' es la pendiente de la línea recta la cual describe la absorción de agua y se expresa en Kg/m² h^{0.5} y si w' ≤ 0.5 Kg/m² h^{0.5} se considera un efectivo repelente de agua (Figura 3-d).



aa) Capilaridad sin tratar
 ab) Capilaridad tratada

Figura 3-a. Absorción de agua por capilaridad

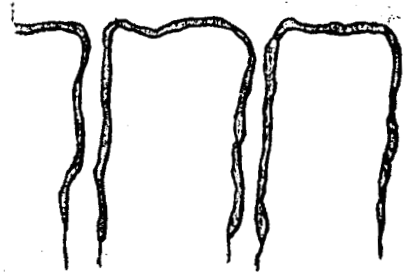


Figura 3-b. Impregnación de sílice, repelente al agua, permeable al vapor de agua.

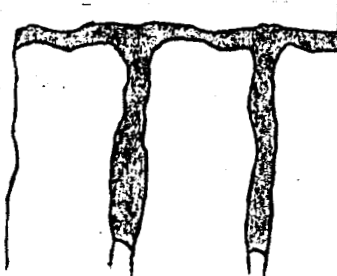


Figura 3-c. Capa que es repelente al agua, pero impermeable al vapor de agua.

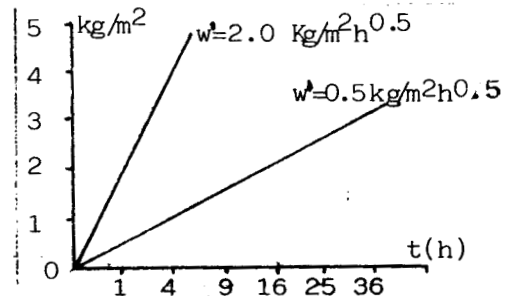


Figura 3-d. Coeficiente de absorción de agua.

La capa en el tratamiento de la superficie, se forma al aplicar un compuesto que se deposita en la superficie y es impermeable al H₂O y permeable al vapor de H₂O.

Las soluciones concentradas de resinas acrílicas y epóxicas casi no se emplean en fachadas porque sellan, sólo se emplean cuando están en contacto con H₂O bajo presión. Los más importantes repelentes al H₂O son el grupo de compuestos órgano silícicos, silicatos, resinas silicones, silanos, siloxanos y siloxanos oligómeros.

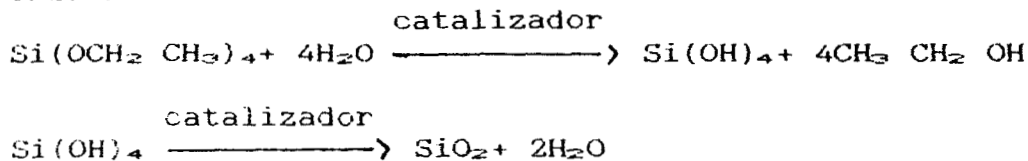
La estructura molecular del siloxano oligómero, y cómo se forma la sustancia activa, es muy similar a los silanos. Debido a que estos compuestos tienen muy bajo peso molecular logran tener buena penetración, también reaccionan con el agua para formar una sustancia repelente a la humedad. Los productos son suficientemente grandes y no volátiles. El W 290 L en los últimos 10 años se ha empleado para impermeabilizar fachadas y probablemente es el mejor.

La producción de consolidantes OH y H se ha desarrollado para restaurar piedra natural debilitada por intemperización. Esos productos se basan en los silicatos y silicones. Para evitar incrustaciones el OH y el H deben penetrar profundamente; el tratamiento con OH, asegura que la porosidad se restaure en las áreas afectadas. El Wacker 290 y 190 suelen ser altamente efectivos para impregnar muchas clases de piedra natural.

El cementante perdido por intemperización se restaura por impregnación con OH y/o H (folleto de Wacker, Silicones for the protection of Monuments, Munich, April, 1975), haciendo la piedra resistente a las sustancias agresivas y aplicando W 290 L se hace la piedra repelente al agua. A continuación se da la información del W290L y del OH:

	GRUPO DE PRO- DUCTOS	CONTENIDO DE SOLIDOS	SOLVENTE	DENSI- DAD	TIEMPO DE ALMACENA- MIENTO	DILUCION
W290L	Conc.de Oligómero	80%	- NAFTA DAA	- 0.99	- 9 meses	1:116w 1.146v
	Siloxano sustancia activa	- 61%				
OH	Silicato de tetra- etilo	- 75%	- CETONA	- 0.94	-12 meses	Sin diluir
	Sustancia activa	- 34%				

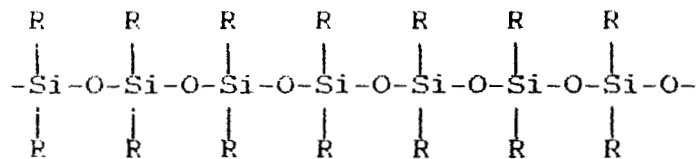
Las siguientes ecuaciones muestran como se forma el cementante en la piedra, cuando se emplea éster del ácido silícico para consolidarlas:



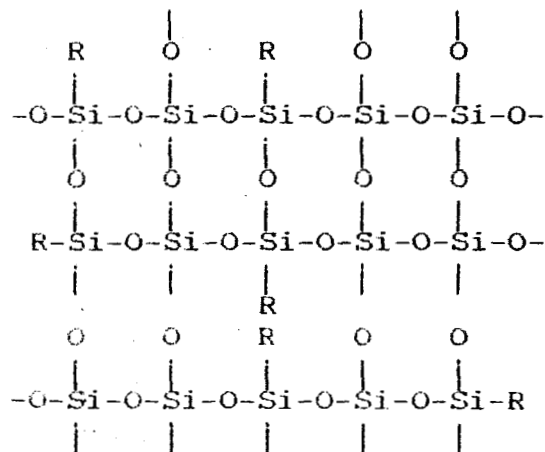
Las ecuaciones anteriores muestran que es posible la reacción del éster del ácido silícico líquido, dando un cementante sólido (SiO_2) introducido en la piedra mientras que el alcohol producido durante la reacción se evapora. El éster del ácido silícico no es usado puro sino en mezclas con alquiltrialcoxisilanos, reaccionando para formar alquilpolisiloxanos, que refuerzan e impregnan al mismo tiempo la piedra. La capa de la superficie puede ser inmediatamente expuesta a la lluvia, sin riesgo y al H_2O después de pocas horas.

Las siliconas o polisiloxanos, son compuestos orgánicos macromoleculares del silicio en los cuales los átomos de éste están unidos entre sí a través de puentes de oxígeno y las valencias restantes de los átomos de silicio están saturadas por radicales, generalmente metilos o fenilos. El encadenamiento -Si - O - puede ser lineal, cíclico, ramificado o reticulado. (Martínez, 1972).

Una silicona lineal tiene la siguiente estructura:



Un ejemplo de una silicona reticulada, es el siguiente:



Las piedras tratadas son materiales compuestos que reflejan las propiedades de sus constituyentes individuales, las interacciones entre ellos y su distribución espacial. Por lo que el tiempo de vida no puede predecirse satisfactoriamente (Clifton y Frondorff, 1981).

En la piedra tratada con consolidante se provee una capa uniforme delgada sobre el grano, que enlaza los granos en los puntos de contacto.

La penetración del consolidante en la piedra y su distribución depende de la estructura de la piedra, la viscosidad de la mezcla a utilizar, la tensión superficial de la mezcla aplicada y el ángulo de contacto entre el líquido y la superficie de la piedra.

La durabilidad de una piedra consolidada depende del consolidante y de la contaminación a que se encuentra expuesta. Ello se puede demostrar por el hecho de que la distribución de fuerzas dentro de una piedra tratada puede diferir de la piedra no tratada por los cambios en microestructura y características de la superficie expuesta.

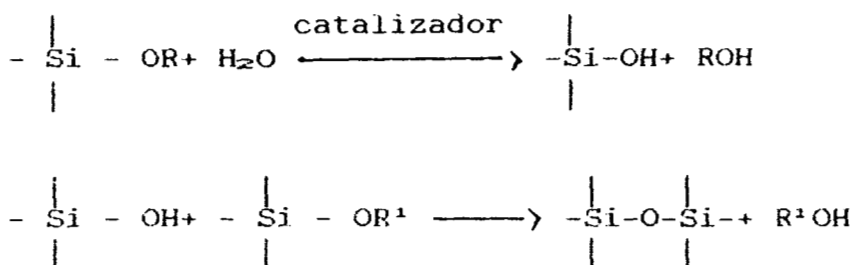
La mayoría de los consolidantes inorgánicos, producen una fase insoluble dentro de los poros vacíos de la piedra, por precipitación de una sal sobre la piedra, lo cual sugiere el desarrollo de una nueva base similar en composición a la matriz de la piedra, por lo cual será efectivo el enlace de los granos de piedra deteriorada. Es decir, debe haber compatibilidad química entre los consolidantes y la piedra. El problema más difícil de estos compuestos inorgánicos es la formación de capas superficiales duras por su poca habilidad de penetración.

Alcoxisilanos

Estos compuestos son los consolidantes más prometedores para piedras areniscas, debido a su habilidad para penetrar profundamente en los poros de la piedra, y su polimerización produce un cementante similar al de la piedra silícica.

Química de los alcoxisilanos

Los alcoxisilanos son una familia de moléculas monoméricas que reaccionan con el agua para formar sílice o alquilsiloxano. Tres alcoxisilanos son comúnmente usados para consolidar piedra. Estos son: tetraetoxisilano, trietoximetilsilano y trimetoximetilsilano. El tetraetoxisilano es un ejemplo de un éster del ácido silícico y su polimerización se inicia por una reacción de hidrólisis.



donde R = CH₃ (metilo) o C₂H₅ (etilo), y R¹ = H, CH₃, ó C₂H₅

La polimerización continúa hasta que todos los grupos alcoxi han sido liberados y el alquilpolisiloxano o la sílica son producidos. La sílica es producida por la polimerización de un éster del ácido silícico. Un alquilpolisiloxano es formado por la polimerización de otro tipo de alcoxisilanos y el uso de un ácido, como el HCl incrementa la velocidad de hidrólisis. Los alcoxisilanos se diluyen con solventes para reducir su viscosidad, para controlar la profundidad de penetración en las piedras. La habilidad del éster del ácido silícico para consolidar, se puede incrementar mediante el uso de una mezcla de alcoxisilanos.

Algunas confusiones aparecen en la literatura, recordando las diferencias entre ésteres de silicón, silicones y alcoxisilanos, los ésteres de silicón son alcoxisilanos polimerizados parcialmente los cuales todavía tienen grupos éster unidos al silicón. Los silicones son alcoxisilanos polimerizados que se disuelven en solventes orgánicos y son usados como repelentes al agua. Los alcoxisilanos pueden penetrar entre 20 y 25 mm. mejorando la resistencia a la cristalización del NaSO₄ de la piedra arenosa. Sin embargo, también se observa que su comportamiento varía de piedra arenisca a piedra caliza y depende del solvente y de la compatibilidad con la piedra específica a ser tratada. Se han observado cambios ligeros en el color de la piedra tratada, estos compuestos mejoran la fuerza de la piedra aproximadamente en un 20%, aunque la conducta de los alcoxisilanos varía de piedra a piedra, considerándose a los alcoxisilanos consolidantes efectivos. Sin embargo, su alto costo probablemente limita su uso a objetos de piedra pequeños.

Sistemas poliméricos orgánicos sintéticos.

Dos tipos principales de polímeros orgánicos sintéticos se usan para consolidar la piedra. En el primero, polímeros disueltos en solventes apropiados son aplicados a piedra para ser depositados en los poros cuando se evapora el solvente. En el segundo, los monómeros puros son disueltos en un solvente y polimerizan en los poros de la piedra. Cuando se emplean algunos solventes orgánicos comunes, se ha encontrado que los consolidantes regresan a la

superficie de la piedra, resultando la formación de mayores incrustaciones duras en superficies. Por lo que se seleccionarán consolidantes en que no dependa la solidificación del polímero de la evaporación del solvente.

Entre los sistemas poliméricos sintéticos, los termoplásticos y termofijos se han usado para consolidar la piedra.

Ejemplos de termoplásticos son: Cloruro de polivinilo, polietileno, nylon, poliestireno y metilmetacrilato. Los termofijos se forman permanentemente por la aplicación de calor y una vez formados, no pueden ser reformados. Poliester y poliuretano son ejemplos de termofijos. El metilmetacrilato puede ser convertido en termofijo por copolimerización.

Muchos polímeros orgánicos son susceptibles a la degradación por el O_2 y la radiación ultravioleta, pero esto solamente afectará los materiales sobre la superficie de la piedra tratada.

POLIMEROS ACRILICOS

Existen promotores químicos que inician la formación de radicales libres e inducen la polimerización del metil-metacrilato. Cuando la impregnación del metil-metacrilato es profunda se ha mostrado que mejoran las propiedades mecánicas y la durabilidad de materiales porosos tales como concreto. Sin embargo, la impregnación incompleta con acrilatos puede originar la formación de una interfase, distinta y probablemente indeseable, entre la piedra tratada y sin tratar.

El metil-metacrilato sin duda puede endurecer la superficie consolidándola eficazmente, si la polimerización se lleva a cabo a una alta profundidad similarmente a los alcoxisilanos, sin embargo, la piedra impregnada con metil-metacrilato probablemente se intemperice diferente de la piedra sin tratar.

COPOLIMEROS ACRILICOS

Los copolímeros se producen por la unión de dos o más monómeros diferentes en una cadena de polímeros. Un copolímero acrílico usado para la consolidación de piedra es a base del metacrilato de etilo y acrilato de metilo. Otros copolímeros acrílicos para conservar la piedra son los copolímeros entre acrílicos y flourocarbonos y acrílicos y ésteres de silicón.

Los copolímeros acrílicos se disuelven en solventes orgánicos y se aplican a la piedra variando la concentración de soluciones diluidas a soluciones concentradas.

POLIMEROS VINILICOS

Algunos polimeros vinilicos han sido usados para la conservación y consolidación de piedra, entre ellos el cloruro de polivinilo, el cloruro de polivinilo clorinado y el acetato de polivinilo. Esos polimeros son disueltos en solventes orgánicos y se aplican a la piedra. Se ha encontrado que el acetato de polivinilo produce una superficie pegajosa en la piedra. Si se aplica con cuidado y suficientemente diluido, el uso de polimeros vinilicos sin duda mejorará las capas, que pueden absorber humedad y sales dentro de la piedra.

EPOXIS

Las resinas epóxicas más comunmente usadas, son monómeros de difenilpropano, llamado besfenol A, y epiclohidín. Los polimeros resultantes tienen una excelente adhesión a la piedra y le dan excelente resistencia química. Se recomienda emplearla de menor a mayor concentración en el solvente, siendo este método fácil de usarse en objetos pequeños, pero tardados y caros en estructuras más grandes. Estos compuestos se han recomendado para consolidar piedras calizas, mármol y piedra arenizca. También se usa para unir piedra con piedra.

Existe una necesidad obvia de prevenir, hasta en el uso de los materiales prometedores, realizando pruebas aceleradas de laboratorio, donde será necesario hacer ciertas suposiciones acerca de los factores que afecten el comportamiento. Tales suposiciones dejan una medida de incertidumbre acerca de la realidad de las predicciones basada sobre los resultados de prueba, pero las pruebas minimizarán el riesgo en la selección del consolidante de piedra.

En la selección de un consolidante varios factores deben ser considerados, éstos incluyen el tipo de piedras considerado el proceso responsable de su deterioro, grado de deterioro de la piedra, la atmósfera, la cantidad de piedra a ser consolidada y la importancia de la estructura de la piedra. No existe un consolidante universal, debido a que los factores anteriores variarán en cada tipo de piedra, por lo que la conservación de cada estructura de piedra será considerada como un único problema. Se recomienda el uso de pruebas aceleradas para evaluar los consolidantes adecuados de piedra.

El tratamiento con compuestos poliméricos depende fuertemente de las propiedades del material (Dibenedetto, 1981), o el contenido de sólidos del consolidante, la adhesión entre sustrato y consolidante y de las propiedades físicas de la resina. Existe un gran número de tales tratamientos, los más populares son: El aplicar el método de polimero/silicato que tiene un bajo

porcentaje de un organosilano. Un organosilano "agente de acoplamiento" es un compuesto de la forma general R-Si-(X)₃ donde R es el grupo resinofílico y las X son grupos orgánicos capaces de interaccionar con los silanos, algunos silanos comerciales son dados a continuación:

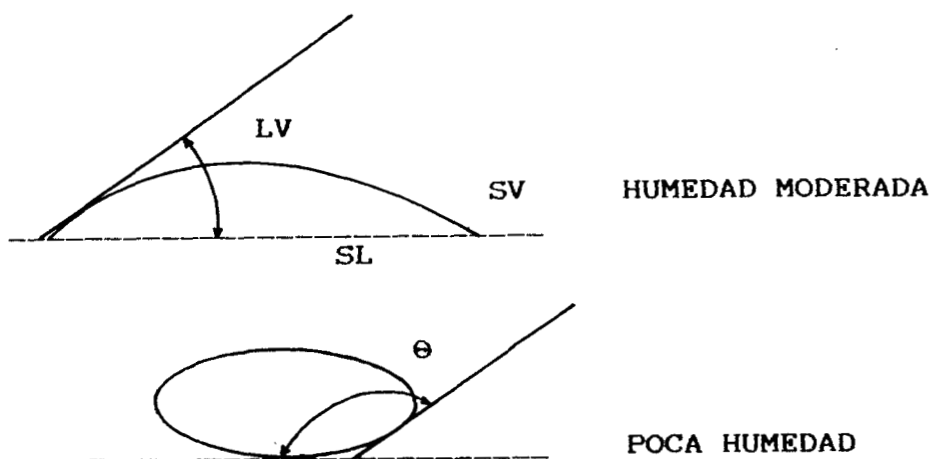
AGENTES DE ACOPLAMIENTO DE SILANO COMERCIAL

N O M B R E	FORMULA	APLICACION
Viniltrietoxisilano	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	Polímero no saturado.
Vinil-tris(B-metoxi-etoxi)silano	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$	Polímero no tratado
Viniltriacetoxisilano	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OOCH}_3)_3$	Polímero no tratado
γ Glycidoxipropiltrimetoxi-silano	$\begin{array}{c} \text{O} \\ / \quad \backslash \\ -\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \end{array}$	Casi todas las resinas
γ Cloropropiltrimetoxisilano	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$	Epoxi

Los grupos -OCH₃ son capaces de reaccionar con el silicato, o pueden interpolimerizar en presencia de H₂O para formar una capa protectora de organosilano, en el caso de la resina, el grupo epoxi pendiente, puede reaccionar con una resina epóxica y químicamente enlazarse al sustrato de silicato.

Es esencial la selección apropiada de agentes acoplantes para el desarrollo de propiedades físicas máximas y para mantener la estabilidad en presencia de humedad o gases como el SO₂. En ausencia de una buena adhesión entre las fases, el H₂O y gases pueden coleccionarse en los espacios interfaciales, causando una degradación acelerada de la fase inorgánica.

La humedad de la superficie debe ser considerada cuando un polímero fluido cubre una superficie de silicato. Se formará un ángulo de contacto, como se muestra esquemáticamente a continuación.



Nótese que el ángulo de contacto es una medida de la humedad. Un ángulo de contacto (θ) grande representa poca humedad, mientras que un ángulo de contacto de cero representa humedad espontánea. Se disminuye la humedad cuando el sustrato está libre de contaminante, si el polímero tiene una afinidad por el sustrato, y la tensión superficial del polímero es baja

Primeramente, el fluido debe humedecer el capilar para desplazar el aire en los poros, enseguida debe dejarse el tiempo para que la penetración ocurra, en un poro cilíndrico abierto de diámetro d y profundidad de penetración "L".

$$\text{Penetración} = \frac{\cos \theta \cdot r_{LV} \cdot dt}{4 \mu}$$

donde: θ es el ángulo de contacto, r_{LV} es la tensión superficial del fluido, μ es la viscosidad del fluido y t es el tiempo de penetración.

La mayoría de compuestos consolidantes serán altamente viscosos, causando que la penetración sea muy lenta y en muchos casos despreciable.

Un compuesto polimérico siempre tiene un coeficiente de expansión térmica y el ciclo térmico normal lleva a una fuerza interna en todas las partículas/interfase polimérica y a la frontera compuesto/sustrato. Bajo condiciones adversas se puede microfracturar el material consolidado y acelerar el daño al sustrato, por lo que se debe seleccionar bien el compuesto que se va a aplicar como consolidante.

La permeabilidad al agua y al gas depende de la solubilidad y la difusividad del H_2O y contaminantes en el material polimérico, ambas propiedades pueden variarse sobre un amplio rango, por selección de componentes prepoliméricos.

El mecanismo para mejorar la adhesión se debe a la formación de enlaces químicos primarios entre, el sustrato (Grey, 1988) y la

resina. También los silanos afectan las propiedades mecánicas de la resina, en la vecindad inmediata de la interfase, además la absorción preferencial ocurre en la interfase.

El mecanismo por el cual se rompen y reforman las fuerzas de enlace entre el agente acoplante y el sustrato, ocurre en presencia de H₂O, permitiendo una relajación de tensión sin pérdida de adhesión. En la práctica la mayoría de los silanos se aplican en soluciones acuosas diluidas o moderadamente ácidas. Sin embargo, como los alcoxisilanos hidrolizan y experimentan condensación, su composición en el momento de aplicación y el efecto que puede tener sobre la estabilidad hidrofílica de los enlaces resultantes, es comprendida imperfectamente en el presente.

WACKER 290 L

PROPIEDADES

El Wacker 290 L es un hidrofugante constituido a base de un órgano-siloxano oligómero (silano anhidrolizado) que se utiliza en forma diluida para la impregnación hidrofóbica de materiales de construcción minerales. (Folleto de Wacker Silicone, Hidrofugantes). El Wacker 290 L se suministra con un contenido en materia activa del 80% y se emplea de preferencia diluido en la proporción de 1:11 partes en peso (1:14 partes en volumen).

El Wacker 290 L hidroliza bajo la acción de la humedad del aire y se condensa formando un polisiloxano no pegajoso. El Wacker 290 L posee las siguientes importantes propiedades para su efectividad y permanencia:

- muy elevada profundidad de penetración
- resistencia a los álcalis extremadamente elevada
- una vez seco no es pegajoso
- es posible su aplicación sobre materiales de construcción todavía algo húmedos.

DATOS FISICOS

Contenido en siloxanos	80 ± 2% en peso
Contenido en materia activa sólida	80 ± 2% en peso
Densidad	0.99 ± 0.01
Índice de refracción	1,419 ± 0.003
Disolvente	nafta disolvente/DAA
Punto de inflamación	aprox. + 36°C
Aspecto	incolore hasta amarillento

CAMPOS DE APLICACION

El Wacker 290 L es apropiado para la hidrofobación de materiales de construcción minerales, como hormigones de todas clases, cemento, piedra caliza, muros de ladrillo, piedras naturales y artificiales, hormigón de gas, pinturas de pigmento mineral, etc. El Wacker 290 L no es apropiado para la hidrofobación del yeso.

DILUCION

Los disolventes más apropiados para el Wacker 290 L son los hidrocarburos aromáticos o alifáticos. En caso necesario pueden emplearse también para la dilución alcoholes anhidros, como etanol o isopropanol.

Para la hidrofobación de materiales para la construcción, emplean hidrocarburos como disolventes para emplear el Wacker 290 L se diluye en la proporción de 1:11 en peso, o 1:14 en volumen.

Si se emplea alcohol para la dilución, la proporción debe ser de 1:9 en peso. Los disolventes deben ser anhidros. Al efectuar la dilución, el Wacker 290 L y el disolvente deben ser mezclados agitando enérgicamente. Dado que el Wacker 290 L reacciona con la humedad del aire, debe evitarse su prolongado contacto con el mismo. Los recipientes deben estar herméticamente cerrados.

ELABORACION

La solución de Wacker 290 L preparada en el momento de empleo, deberá ser aplicada sobre el material de construcción por los métodos de pulverizado, a brocha, o, en caso de ser posible, por inmersión. La aplicación se efectúa en una o varias etapas, cuidando siempre que el tratamiento sea uniforme y abundante.

Todos los procesos modifican las tensiones interfaciales, por ejemplo, reacción química, hinchamiento, absorción, reorientación de moléculas y cambios de composición de las capas frontera por contaminación.

Los homopolímeros de Mowilith son resinas sólidas, a base de acetato de polivinilo transparentes, incoloras, insípidas, inodoras e insolubles en H₂O (Folleto de fabricantes).

La solidez del Mowilith a la luz es muy buena. La radiación ultravioleta intensa a temperatura ambiente no produce alteraciones visibles.

El Mowilith se emplea principalmente en forma disuelta. La viscosidad de las soluciones de Mowilith, depende del disolvente utilizado. La viscosidad aumenta junto con el grado de polimerización. Las grandes diferencias que existen entre las

viscosidades de los diferentes tipos de Mowilith en solución, se deducen de la siguiente relación en la que se indica el contenido de sólido de las soluciones equiviscosas (10 poises) en acetato de etilo:

Las soluciones de Mowilith 20 contienen	57% sólido
Las soluciones de Mowilith 30 contienen	43% sólido
Las soluciones de Mowilith 50 contienen	23% sólido
Las soluciones de Mowilith 70 contienen	15% sólido
Las soluciones de Mowilith 90 contienen	10% sólido

Sus propiedades mecánicas dependen enormemente de los restos de disolventes, que hayan podido quedar en el material, así como de los cambios de temperatura y de humedad del ambiente.

El Mowilith no es hidrosoluble, pero absorbe una pequeña cantidad de H₂O en contacto prolongado con la humedad. La absorción es de 3%.

Las películas obtenidas a partir de soluciones de Mowilith, pueden absorber mayor cantidad de agua en presencia de pequeños restos de disolventes hidrófilos.

EN DISOLVENTES ORGANICOS

La solubilidad del Mowilith en disolventes es importante para sus aplicaciones y elaboración. Los disolventes corrientes, tales como ésteres, cetonas, alcoholes de bajo peso molecular, benceno, tolueno, hidrocarburos clorados, disuelven el Mowilith.

Entre otros productos, el Mowilith se disuelve mal en etanol, isopropanol, n-butanol, xileno, n-butilglicol y tetracloruro de carbono.

CON PLASTIFICANTES

El Mowilith es incompatible con ésteres de ácidos y alcoholes grasos, aceites minerales y la mayoría de plastificantes poliméricos.

En la elección del plastificante debe atenderse especialmente a su solidez a la luz, para no disminuir esta buena propiedad del Mowilith. Escogiendo plastificantes adecuados, tales como el fosfato de tricresilo resistente a los aceites minerales.

APLICACION

La aplicación por pulverización de soluciones de Mowilith muy viscosas, presenta dificultades a causa de la formación de hilos y de configuraciones semejantes a telarañas. Esto únicamente puede evitarse recurriendo a una gran dilución con disolventes

poco volátiles para tener baja viscosidad. La inmersión y la aplicación con rodillo deben preferirse a la pulverización. La forma en que mejor se aplican las soluciones de Mowilith es con brocha. Es posible mejorar considerablemente las características de aplicación mediante la adición de pequeñas cantidades de nitrocelulosa. Los barnices convenientemente elaborados a base de nitrocelulosa con un contenido elevado en Mowilith no causan dificultades, ni siquiera en la aplicación con pistola.

FORMACION DE PELICULA

Las películas de Mowilith que resultan por secado de las soluciones, tienden a retener más o menos tiempo los restos de disolvente. Con ello, las capas de barniz permanecen durante largo tiempo blandas y pegajosas, hinchándose considerablemente en el agua. Estos fenómenos se evitan empleando principalmente disolventes volátiles insolubles en agua, o mediante un secado posterior a mayor temperatura.

APLICACIONES

El Mowilith es un material de partida para otros importantes productos: saponificándolo se obtiene el Mowiol (alcohol polivinílico) y por subsiguiente acetalización con aldehidos, se obtiene el Mowital B (polivinilbutiral). Se aplica el Mowilith sólido en la fabricación de adhesivos, barnices transparentes y pigmentados.

PINTURAS

BARNICES TRANSPARENTES

Los barnices transparentes preparados a base de los tipos de Mowilith de grado de polimerización bajo a medio, proporcionan películas absolutamente incoloras, de excelente solidez a la luz y escasa absorción de la misma, alto brillo y buena adherencia. La falta de color y la transparencia de las películas de barniz de Mowilith dejan ver la estructura y la tonalidad del fondo sin alteración alguna. Los barnices transparentes también resisten durante breve tiempo temperaturas de hasta 150°C sin amarillarse, es posible acelerar su secado mediante calefacción. Aunque las capas de barniz absorben una pequeña cantidad de agua, también la ceden rápidamente, de modo que la película no se desprende del fondo ni pierde brillo o dureza. Si se desea obtener una superficie resistente al agua, deberá aplicarse un barniz final cuyos ligantes resistan más la misma, por ejemplo poliestireno.

ADHESIVOS

La excelente adherencia de las capas de Mowilith sobre los fondos más diversos brinda la posibilidad de unir numerosos materiales

TABLA 8 PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DEL MOWILITH

MOWILITH	30	50
FORMA DE SUMINISTRO	GRANULADO INCOLORO Y TRANSPA-RENTE	GRANULADO INCOLORO Y TRANSPA-RENTE
PESO ESPECIFICO D	APROX. 1.1	APROX. 1.17
INDICE DE REFRACCION n _D ^{20°}	1.469	1.466
INDICE DE ACIDO	1-2	0.2 - 1.0
VISCOSIDAD A 20°C, SOLUCION AL 20% EN ACETATO DE ETILO, VISCOSIMETRO HOPPLER (DIN 53015)	22 - 30	110 - 150
PESO MOLECULAR POR EL PROCEDIMIENTO DE DISPERSION DE LA LUZ	110000	260000
CALOR ESPECIFICO	0.45	0.45-0.5
COEFICIENTE DE CONDUCTIBILIDAD CALORIFICA	0.40	0.40-0.43
SOLIDEZ A LA LUZ	A LA RADIAC. ULTRAVIOLETA	
PROPIEDADES MECANICAS	APROX. 3	APROX. 1.5
PELICULA DE 0.3mm DE UNA SOLUCION 30 DIAS A 20°C	RESISTENCIA AL DESGARRE	Kp/cm ²
0.5% DE HUMEDAD REL. DEL AIRE	ALARGAMIENTO DE DESGARRE	%
	1100	800

TABLA 9 VISCOSIDAD DEL MOWILITH CON VARIOS SOLVENTES

DISOLVENTES	SOLUCION AL 10% DE MOWILITH 50	
	VISCOSIDAD A 20°C DEL DISOLVENTE cP	VISCOSIDAD A 20°C DE LA SOLU- CION cP
ACETONA	0.32	8.0
METILCICLOHEXANONA	1.97	59.0
CICLOHEXANONA (ANON)	2.2	82.5
METANOL	0.59	9.8
ALCOHOL DE DIACETONA	2.9	123.0
ALCOHOL BENCILICO	6.22	360.0
ETILGLICOL	2.1	55.2
ACETATO DE METILGLICOL	1.14	55.8
DISOLVENTE E13	0.47	15.3
DISOLVENTE E33	0.44	13.4
CLORURO DE METILENO MC73	0.52	52.0
CLORURO DE METILENO "HOECHST"	0.43	62.0
CLOROFORMO	0.57	122.0
METILGLICOL	1.7	62.5
AMILACETATO	0.89	20.2
N-BUTILACETATO	0.73	19.5
N-BUTILACETATO 85%	0.79	20.0
ACETATO ETILGLICOL	1.35	67.8
ETILACETATO	0.45	15.0
ACETATO DEL 3-METOXIBUTILO	1.43	45.5
METILACETATO	0.38	16.0
ESTER BUTILICO DEL ACIDO BENCENO	4.4	208.0
	0.65	19.6
N-BUTANOL/XILENO 1:4	0.79	19.7
ETANOL/TOLUENO 1:1	0.87	24.5
TOLUENO/XILENO 4:1	0.65	12.4
		SOLUCION AL 5% DE MOWILITH 50
ETANOL 94%	1.42	4.2
BUTILGLICOL	6.4	5.5
TOLUENO	0.58	3.0
TOLUENO/XILENO 3:1	0.67	2.7
TOLUENO/XILENO 2:1	0.64	2.6

entre sí. Utilizando Mowilith como materia prima, pueden fabricarse adhesivos de las más diversas clases, por ejemplo, en forma disuelta, en polvo o termofusibles e incluso autoadhesivos.

En la tabla 8 y en la tabla 9 se dan algunas propiedades del Mowilith.

PARALOID

El Paraloid es un copolímero derivado del metil-etilmetacrilato.

Los ésteres de los ácidos acrílicos y metacrílicos por copolimerización de monómeros adecuados se emplean para preparar sustancias de potencial adhesivo.

Hay dos tipos de resinas acrílicas, las cuales tienen temperaturas de fusión de estado líquido y sólido muy variadas.

- 1) Metil metacrilato- que funde a los 105°C, y etil metacrilato- a los 65°C
- 2) Butil metacrilato- a 22°C, se caracteriza por que son películas de gran flexibilidad y resistentes, volviéndose insolubles con luz U.V.

En cuanto a las primeras, el Acriloid B-72 o Paraloid B-72 es una unión de los polímeros, metilmetacrilato y etil metacrilato (Franco y Cásares, 1980) y sus características son: no se decolora ni se vuelve insoluble, en forma de película tiene poca resistencia mecánica por lo que su uso se limita a consolidaciones superficiales, no cambia su apariencia, presenta gran resistencia a la abrasión y al desprendimiento, aún después de que ha envejecido, es estable al calor y a la luz U.V., es resistente al agua, tiene una excelente flexibilidad, después de su envejecimiento su pH va de 7 a 10, resiste productos químicos, grasas y álcalis, es compatible con otros polímeros como el acetato de vinilo y silicon, se presenta comercialmente en solventes orgánicos o en emulsiones, es estable, durable y transparente y se emplea en capas de protección.

Se hizo un estudio cuyo objetivo básico fue el de seleccionar materiales que no pierdan más del 20% de sus propiedades esenciales en 100 años de exposición dentro de las condiciones normales de un museo. El Paraloid fue considerado un material de clase excelente. Dentro de ciertas condiciones climáticas.

El solvente toluol fue empleado para paraloid, pero dada su toxicidad y su olor desagradable se substituye por el xilol.

Para los solventes, toluol y xilol, se deben tomar en cuenta dos

fenómenos.

- 1.- La evaporación del solvente durante la formación de la película de barniz.
- 2.- La evaporación del solvente después de la formación de la película de barniz.

La rapidez de evaporación del toluol es superior a la del xilol.

La evaporación del solvente después de la formación de la película de barniz es más lenta en el toluol que en el xilol. Este fenómeno se puede explicar debido a que el xilol tiene un momento dipolar cero mientras que el del toluol es de $.410^{18}$ E.S.U., este solvente tiene ligaduras dipolares con la resina y es entonces retenido en el barniz. Para confirmar esta explicación será interesante estudiar el O-xileno cuyo momento dipolar es $.6210^{18}$ E.S.U., deberá estar más ligado al Paraloid que el xilol y su evaporación deberá ser más débil cuando se haya formado la película.

Así pues, el empleo del xilol como solvente del Paraloid debe generalizarse, la experiencia nos muestra que este solvente es el más apropiado debido a que su rapidez de evaporación durante la formación de la película es relativamente débil.

Podemos decir entonces que el Paraloid en la restauración básicamente se utiliza para: la consolidación, como adhesivo, como capa de protección, como fijativo, como capa aislante y como aglutinante.

La durabilidad del Paraloid como hemos mencionado anteriormente se ha considerado de aproximadamente 100 años, sin embargo esto no ha podido ser comprobado puesto que el uso del Paraloid en la Restauración tiene relativamente poco tiempo (15 años aproximadamente), pero en este tiempo se ha visto que no ha perdido sus propiedades.

También es de mencionarse la importancia que juega el solvente para la preparación del Paraloid, pues muchas de las características del Paraloid se podrán ver afectadas por éste, pues como se ha observado, la viscosidad que presente el Paraloid va a repercutir sobre el trabajo ya sea para su beneficio o no.

La predicción de durabilidad de materiales poliméricos sintéticos usados para la conservación, se basa en experimentos acelerados de envejecimiento (Fromajeot and Lemaire, 1991). Esta metodología requiere del control a escala molecular de la evolución química del polímero sólido.

La pérdida de reversibilidad y el deterioro físico de películas

de poliamida, se atribuyen a la oxidación fototérmica y oxidación térmica. Esas reacciones pueden ser inhibidas introduciendo un antioxidante para aumentar la vida del polímero. La evolución de variaciones de las propiedades físicas de polímeros, fué directamente observada en equipos de envejecimiento artificial, en los que las muestras fueron expuestas a varios agentes físicos y químicos presentes en el medio ambiente, haciendo una simulación acelerada. La oxidación es la razón más usual del deterioro, en la evolución de la cinética química se lleva a cabo por un mecanismo complejo basado en procesos elementales. Las dificultades aumentan por la complejidad del mecanismo y la mayor limitación es que se considera la muestra sólida como un reactor homogéneo y contrariamente a esta suposición, existen evidencias experimentales de distribuciones heterogéneas de grupos hidroperoxidizados (ROOH) que han sido reportados. Se han encontrado sobre los átomos de carbono en el grupo vinilideno y sobre los átomos de carbono de las cadenas normales. En conservación, diferentes tipos de nylons solubles han sido usados por años como recubrimientos consolidantes, los cuales se supuso eran reversibles, desafortunadamente esos materiales sufren de pérdidas importantes de reversibilidad, deterioro de propiedades mecánicas y algunas veces amarillamiento.

En el medio ambiente acuoso, la pérdida de reversibilidad se debe a enlaces químicos catalizados con ácidos y/o hidrólisis de los sustituyentes. Considerando la inhibición de esas reacciones, lo cual es difícil de llevar a cabo, especialmente las de hidrólisis, el uso de nylons solubles en la conservación no fue grandemente recomendado. La velocidad de fotooxidación disminuye en las capas profundas por la difusión lenta de oxígeno, disminuyendo a su vez la permeabilidad al oxígeno durante la fotooxidación. Este decremento es paralelo a la disminución de la solubilidad de los polímeros en soluciones etanol/agua, estos fenómenos se deben a los enlaces en la oxidación.

En las condiciones de envejecimiento acelerado, el tiempo de vida de una película de 30mm. se encontró ser de 20 horas en ausencia del estabilizador y este tiempo de vida puede ser extendido a 800 horas introduciendo un antioxidante redox (3000 ppm).

Se estudiaron algunas propiedades físicas y la durabilidad de materiales de recubrimiento usados en la conservación de obras de arte (Hansen and Faketomo, 1989). Fue difícil hacer una película uniforme, coherente y libre de capas levantadas para propósito de prueba. Se desarrolló una técnica de vaciado rápido y eficiente, utilizando moldes reusables. La técnica es aplicable a la preparación de películas de un amplio rango de materiales. Después de hacer pruebas en la película de permeabilidad al agua, de deterioro acelerado y de exposición a la radiación ultravioleta, se encontró que los mejores materiales fueron el acetato de polivinilo, acrílicos, resinas epóxicas, poliamidas

fluorinadas y poliésteres.

La degradación de materiales poliméricos puede ser acelerada por exposición a luces visibles, radiación ultravioleta, fuerza química, calor y contaminantes (Blank, 1990). El proceso de degradación de cada polímero, depende de la estructura química y de la susceptibilidad a los diferentes agentes de degradación. Se puede planear un tratamiento de conservación apropiado basado en la identificación de los plásticos. Además, se debe considerar: la solubilidad, la migración de componentes y otras propiedades físicas y químicas del polímero. Cualquier tratamiento propuesto debe ser probado cuidadosamente, debido a la contribución incierta, por la presencia de copolímeros, aditivos y grado de degradación. Descripciones históricas, usos típicos y sensibilidad química de 16 plásticos comunes son dados, la cronología de los plásticos comerciales es incluida.

Aunque la mayoría de plásticos son hechos de carbono, oxígeno e hidrógeno, la estructura puede variar por adición de otros elementos (nitrógeno, azufre, cloro, fluor, silicón, etc.) causando diferencias dramáticas en las propiedades físicas y químicas y el tipo de degradación que ocurrirá.

Cada aditivo tiene un efecto diferente sobre las propiedades y la edad de los materiales. Una identificación completa de tales materiales complejos a menudo es imposible, hasta para los laboratorios de análisis de las mayores compañías químicas.

El oxígeno es el mayor causante de la degradación del polímero, aunque pocos mecanismos de degradación son iniciados por el oxígeno, para llegar a la oxidación. Si el oxígeno se puede eliminar de la atmósfera que rodea los plásticos, su degradación será dramáticamente retardada. La energía es necesaria para romper enlaces químicos, antes de que ocurra la oxidación. Esta energía usualmente viene de la luz ultravioleta, fuerza, calor o contaminantes.

La luz ultravioleta contiene la energía necesaria para romper enlaces carbono-carbono ó carbono-oxígeno en la cadena polimérica. Los plásticos expuestos a la luz ultravioleta a menudo se hacen quebradizos o se desarrolla una superficie agrietada cuando se degradan.

Ciertos solventes y contaminantes en la atmósfera pueden agravar el problema, causando el rompimiento de plásticos con una fuerza mínima. Acrílicos, policarbonatos, hules, poliestireno y polietileno fueron sujetos a la fuerza de rompimiento.

Por otro lado la ecuación de Arrhenius declara que la velocidad de una reacción química (degradación) se doblará al elevar la temperatura a 10°C. En efecto, algunos polímeros han sido

observados doblar su velocidad de oxidación cuando la temperatura incrementa en 3°C. Muchos polímeros son atacados por contaminantes como ozono, SO₂ y formaldehído. El H₂O puede romper los enlaces a lo largo de un polímero, esta reacción de hidrólisis es catalizada cuando contaminantes ácidos están presentes. Acrílicos y poliéster son susceptibles a hidrólisis y el Fe y el Cu catalizan la degradación.

La presencia de ácido puede causar la hidrólisis de cadenas poliméricas y los vapores orgánicos y fumigantes pueden disolver o hinchar los plásticos.

Los plásticos y hules bien conservados son los que no se exponen a la luz y el aire, manteniéndose dentro de cajas, o bajo la pintura.

Muchos artefactos de plástico, especialmente de materiales laminados, están sujetos a rompimiento con fluctuaciones de temperatura y de humedad relativa, mantener el aire limpio es difícil, ya que los ácidos orgánicos y aldehídos son emitidos por los plásticos degradados. Los polímeros clorados usualmente desprenden HCl como subproducto de descomposición y el ácido nítrico, se forma por la descomposición de vapores de nitrato de celulosa. Esos materiales que producen gases nocivos, requerirán de ventilación o absorbedores de contaminantes. El ácido diluido puede causar degradación en algunos materiales.

El acetato de polivinilo, los metacrilatos y el metilcelulosa son polímeros efectivos para la conservación.

Los hules de silicón se adhieren bien a algunos materiales, pero son virtualmente irreversibles. Uno de los mejores materiales es el alcohol polivinílico soluble en H₂O, ya que debido a sus fuertes enlaces se hace insoluble en la oxidación y protegido del O₂ bajo una capa de pintura, el alcohol polivinílico puede ser lo suficientemente estable para usarse. El butilmetilacrilato, por su amplio rango de solubilidad, se puede emplear en conservación.

Los acrílicos han sido usados para muchos propósitos, usualmente donde se requiere estabilidad a la transmisión de luces. El polimetilmetacrilato es excepcionalmente estable y resistente a la humedad y contaminantes alcalinos: además, estos compuestos presentan resistencia al amarillamiento y degradación, pero la duración puede ser de pocos años para los productos industriales: sus propiedades dependen de su peso molecular y grado de enlace, se pueden disolver en cetonas, ésteres, alcoholes, hidrocarburos clorinados, ácidos alifáticos y solventes aromáticos. Estos compuestos están sujetos a hidrólisis, particularmente en presencia de SO₂. El acetato de polivinilo se puede unir a compuestos acrílicos, para emplearse como adhesivo.

Por otro lado, se han llevado a cabo estudios sobre superficies de yeso, consolidadas con resinas acrílicas reversibles y solubles en agua, determinando su composición y estabilidad química y térmica (Morgan, 1987). Se encontró que las dos mejores resinas fueron Acrysol VS-24 (copolímero 40/60 metil metacrilato y butilacrilato) y Neocryl BT-520 (copolímero 60/40 metil metacrilato y etilmetacrilato). Estas resinas consolidan bien, no son tóxicas y poseen resistencia a la humedad. Además el Neocryl BT-520 posee alta resistencia al amarillamiento y a la oxidación.

Las películas de resina dase degradan en presencia de la luz ultravioleta (Pie and McGlinckey, 1989). Sin embargo, se obtiene una gran estabilidad con un estabilizador de luz (HALS), si el componente ultravioleta de la fuente de luz es eliminado. También se puede emplear un absorbedor (benzotriazol) de luz ultravioleta para evitar la degradación.

Las películas de resina dammar que contienen 2% de tinuvin 292 y 3% de tinuvin 328, permanecen sin alterar al ser expuestas a la luz ultravioleta por 3700 horas, mientras que normalmente se rompen en pocas horas. Además la resina es removible con ciclohexano y no se amarillenta. La longitud de onda del filtro ultravioleta no debe ser menor de 400 nm. para obtener mejores resultados.

Se estudió una variedad de materiales de conservación mediante un calorímetro diferencial de barrido (DSC) (Schilling, 1989) para evaluar datos de Tg (temperatura de transición de la película vítrea) empleando el método estándar, establecido por la Confederación Internacional para análisis térmicos (ICTA). El conjunto de datos aparece en "Conservation Information Network" (UN). Los valores de Tg se emplean para ayudar a la selección de materiales para una aplicación particular en conservación, ya que es importante encontrar un material que tenga una Tg lejana de la temperatura ambiente, para evitar un cambio dimensional dramático. También es posible seleccionar un recubrimiento con un coeficiente lineal de expansión térmica similar al sustrato.

Las propiedades de películas de soluciones de polímeros termoplásticos, tales como el Paraloid (Acryloid B-72), también son afectadas por la temperatura de transición del polímero. Considérese el caso de un objeto que va a ser recubierto con poli (metil metacrilato), PMMA, el cual tiene una Tg de 105°C. Una solución de PMMA se prepara con un solvente y se aplica al objeto. Durante la etapa inicial de secado, la velocidad de evaporación depende de la volatilidad del solvente, la temperatura de aplicación, el flujo de aire, etc. y es independiente de la presencia del polímero. Como el solvente se evapora, la viscosidad de la película aumenta y el volumen libre de la película disminuye, (porque las cadenas del polímero se unen más fuertemente). Matemáticamente, el volumen libre se

expresa como una función de $(T-T_g)$ donde T es la temperatura ambiente y T_g es la temperatura de transición de la película vítrea. La T_g de la película será más baja que la del polímero debido a la acción del solvente.

Eventualmente, la viscosidad de la película depende de la volatilidad del solvente. Cuando $(T-T_g)$ es pequeña, el volumen libre es cercano al valor mínimo y la velocidad de pérdida del solvente es mínimo, lo cual significa que el solvente será retenido en películas de polímeros termoplásticos que poseen un valor de T_g cercano a la temperatura ambiente.

El análisis revela que el acetato de polivinilo es sensitivo al calor, especialmente en presencia de oxígeno. Se obtuvieron datos reproducibles purgando con N_2 y reduciendo la temperatura a $20^\circ C$. El valor de T_g puede ser alterado por rompimiento de cadenas. La existencia de datos de T_g en "Conservation Information Network" hace posible seleccionar mejor los polímeros para una aplicación particular, desechando los materiales con características térmicas inapropiadas.

La oxidación térmica del Parileno N y parileno C se ha estudiado para su uso en conservación (Grattan and Bilz, 1989).

El tiempo de vida del Parileno como consolidante a $25^\circ C$ (en ausencia de luz), se estima de 2200 años para el parileno N y 130000 años para C. La incorporación del antioxidante 4,4'-metileno-bis-(2,6-diterbutilfenol) incrementa la estabilidad sustancialmente, pero en vista de la alta estabilidad de la capa pura, el uso del antioxidante no es esencial en conservación.

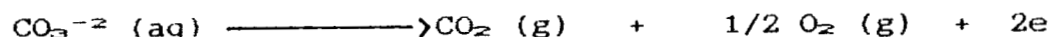
El polímero que se forma en la superficie, es transparente e incoloro. El monómero Parileno tiene la habilidad de difundirse en estructuras porosas y penetrar en las microfisuras para posteriormente polimerizar. Puede consolidar y reforzar objetos sin alterar su apariencia, composición y densidad química. El parileno es de considerable interés en la conservación de materiales. Este polímero tiene capacidad para consolidar materiales desintegrados, que por otros métodos no es posible. Sin embargo, las películas del Parileno no pueden ser quitadas fácilmente.

2.2 MODELOS FISICOQUIMICOS.

En la literatura, existen numerosos estudios relacionados con la corrosión atmosférica de materiales pétreos, cuyos resultados son relevantes para el presente trabajo, a continuación se presenta un resumen de algunos de estos estudios.

El progreso de la sulfatación de acuerdo al modelo de Wagner para corrosión de CaCO_3 en celdas galvánicas con crecimiento de capa, está dado como sigue: (Skoulikidis and Papakonstantinou, 1981).

En la primera etapa lineal el SO_2 , O_2 y H_2O se difunden a través de los poros más rápido que el Ca^{+2} , y el CO_3^{-2} , sufre la siguiente reacción, la cual es el paso controlante en el proceso:



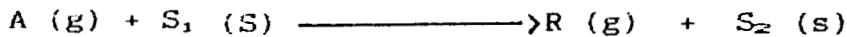
Así el yeso es formado en la interfase, $\text{CaCO}_3/\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con lo cual se forma una capa de yeso cuyo espesor crece en función del tiempo.

Después de 300 Å de espesor de yeso, la segunda etapa (parabólica) de la reacción aparece. El SO_2 , O_2 , y H_2O no pueden difundirse a través de dicha capa porque tiene menor porosidad y la difusión del Ca^{+2} se vuelve el paso controlante con descomposición de $\text{CO}_3^{-2}(\text{g})$ lejos de la capa de yeso.

La disolución de calcita en soluciones saturadas con CO_2 a 25° C y una atmósfera de presión total ha sido estudiada midiendo el pH como una función del tiempo. (L. N. Plummer, 1976). Las concentraciones en la superficie de los reactivos y productos fueron calculados de los datos del fluido, empleando la teoría del transporte de masa y un modelo para reacciones homogéneas en el fluido: Las concentraciones en la superficie son cercanas a los valores en la solución. Esto indica que la disolución de calcita bajo las condiciones experimentales (tamaño de partícula menor de 325 mallas, $44\mu\text{m}$) es controlada por la cinética de reacción en la superficie. La velocidad de disolución de calcita sigue una relación empírica de segundo orden con respecto al ión calcio y el ión hidrógeno cerca de la condición inicial (pH 3.91) y a pH de 5.9. Después de este pH, la velocidad de disolución en la superficie sigue relaciones de más altos ordenes. Los autores muestran que la velocidad de disolución en la atmósfera natural puede ser influida por procesos de reacción en la superficie y transporte. En ausencia de inhibición, a tiempos relativamente cortos se establecerá el equilibrio.

Berner y Morse (1974) encontraron un efecto de inhibición del fosfato sobre la velocidad de disolución de la calcita, cercana al equilibrio. En sus experimentos, el ión fosfato es presumiblemente absorbido sobre la superficie, inhibiendo fuertemente la velocidad de disolución.

Se introduce el modelo de "núcleo decreciente" como una primera representación de una conversión progresiva de partículas sólidas por reacción con un gas. Este modelo visualiza un núcleo sin reaccionar que va decreciendo rodeado por una capa de producto sólido que va creciendo, controlando el proceso la velocidad en la frontera del núcleo o la difusión a través de la capa de producto. Para la reacción típica



Se obtiene (Levenspiel O, 1972) una expresión simple de tiempo-conversión del sólido, para partículas esféricas, empleando la siguiente ecuación diferencial:

$$d/dR(R^2 dC/dR)=0$$

y las siguientes condiciones de frontera

$$dC/dR/R=R = -(K_{MA}/D)(C_R - C)$$

$$dC/dR/R=R_c = (K_{SC}/D)/R_c$$

Y el decrecimiento del núcleo está dado por la siguiente ecuación

$$d/dt(4/3\pi R_c^3 D_S) = 4\pi R_c^2 K_c C$$

Integrando entre R_c y R y aplicando $X=1-(R_c^3/R^3)$ se obtiene:

$$t = (R^2 D_S / 3CD) [(2D/RK_{MA})X + 1 + 2(1-X) - 3(1-X)^{2/3} + (6D/RK_c)(1 - (1-X)^{1/3})]$$

Para control de reacción.

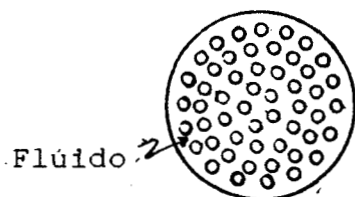
$$t/\gamma = 1 - (1-X)^{1/3} ; \gamma = D_S R / K_c C$$

Para control por difusión en las cenizas.

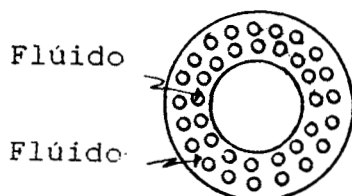
$$t/\gamma = 1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X); \gamma = D_S R^2 / 6DC$$

Numerosas extensiones a este modelo simple han sido propuestas y la mayoría caen en dos casos generales; el modelo de esferas porosas y el modelo de esferas con gránulos porosos.

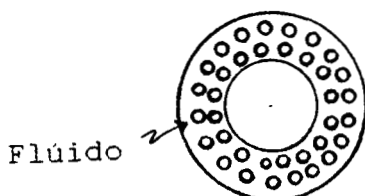
En el modelo de esferas porosas, el gas penetra en la esfera porosa, reaccionando progresivamente con ella, dejando atrás una capa creciente de sólido convertido completamente, como se muestra en el esquema siguiente:



Sohn y Szekely vieron la esfera como porosa y consistente de granos. El reactivo gaseoso se difunde a través del espacio entre granos atacando cada uno de los granos de acuerdo a el modelo de núcleo decreciente, mostrado en el siguiente esquema.

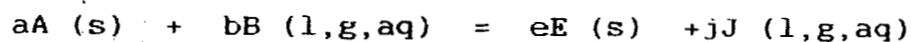


Park y Levenspiel (1975), introducen el modelo llamado "núcleo quebradizo". En éste, la partícula inicialmente es no porosa, bajo la acción de un gas reactivo la partícula se rompe formando un material granuloso fácilmente penetrable, el cual reacciona para formar productos de acuerdo al modelo de núcleo decreciente y es mostrado en el esquema siguiente:



Taylor et al. (1983), proponen un modelo topoquímico (núcleo decreciente) para reacciones fluido - sólido no catalíticas, en partículas esféricas, el modelo fue resuelto numéricamente representando el efecto de difusión, transporte de fluido y reacción química; el modelo fue resuelto con y sin suposición de estado cuasi estable.

Para estado cuasi estable para la reacción siguiente:



Encontrando:

Para control por difusión.

$$\gamma_D = 6\gamma\lambda_1\lambda_3 / 1 - E = 2(\Psi^2 - 1) - 3(\Psi^2 - 1)$$

Para control por transferencia de masa.

$$\gamma_r = 3\lambda_1\lambda_3\gamma / 1 - E = 1 - \Psi^2$$

Y para control cinético.

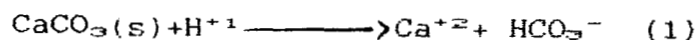
$$\gamma_c = \gamma\lambda_1\lambda_3 / 1 - E = 1 - \Psi$$

Donde: γ_1 determina la validez del estado cuasiestable, si $\gamma_1 = 10^{-3}$ el estado cuasiestable es válido. Lo que es usual para reacciones sólido-gas; para el caso de reacciones sólido-líquido, donde C_B tiene el mismo orden de magnitud que D esta suposición de estado cuasiestable produce grandes errores. Esta es la situación de mayor interés para el presente trabajo.

El estado cuasiestable incluyendo transferencia de masa en capa fluida. Fue determinado experimentalmente que el modelo fue válido para concentraciones ácidas entre 0.05 y 1N

2.3 MODELO DE DISOLUCION

En este trabajo se trata de simplificar el modelo para dar una solución sencilla y adecuada. Para ello se seleccionó la reacción más importante en presencia de ácidos. (Plummer et al, 1978)



Se propone el modelo de núcleo quebradizo para la reacción de partículas sólidas. (Park and Levenspiel, 1975)

Para las reacciones del tipo $A(\text{g}) + S_1(\text{s}) \longrightarrow R(\text{g}) + S_2(\text{s})$ se obtiene un modelo simple para una partícula esférica que reacciona siguiendo el modelo de núcleo decreciente, cuyas ecuaciones diferenciales se muestran en la página 63

Para control de reacción se puede obtener una expresión simple de conversión -tiempo.

$$t/\gamma = (1-X)^{1/3} ; \quad \gamma = D_s R / K_c C \quad (2)$$

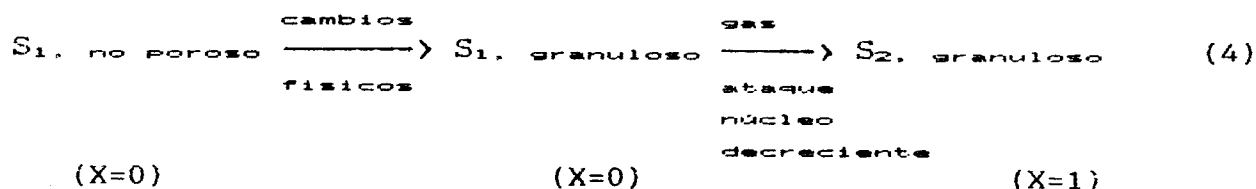
Para el control de difusión a través de la capa de producto:

$$t/\gamma = 1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X) ; \quad \gamma = D_s R^2 / 6DC \quad (3)$$

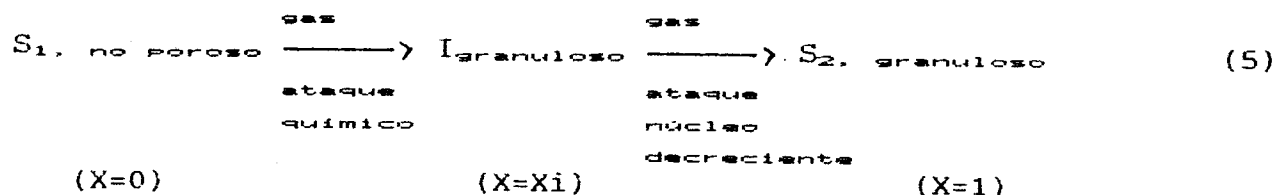
donde γ es el tiempo requerido para la conversión completa.

Estas expresiones son válidas para sólidos no porosos. Sin embargo, existen numerosas extensiones de este modelo como son el de Sohn and Szekely que ve la partícula porosa y consistente de granos. El gas se difunde a través de los espacios entre granos y partícula atacando cada uno de los granos de acuerdo al modelo de núcleo decreciente, conociendo esto se propone el modelo de núcleo quebradizo (Park and Levenspiel, 1975) en el cuál se ve la partícula inicialmente como no porosa, después por la acción del gas la partícula se transforma progresivamente de la parte externa por fisuramiento, para formar un material granuloso penetrable fácilmente donde no hay resistencia a la difusión, el cual reacciona de acuerdo al modelo de núcleo decreciente.

Existen las siguientes dos posibilidades de reacción del modelo de núcleo quebradizo.



y la versión 2



La versión de la reacción 1 es matemáticamente el caso de la versión de la reacción 2 cuando $X_i=0$

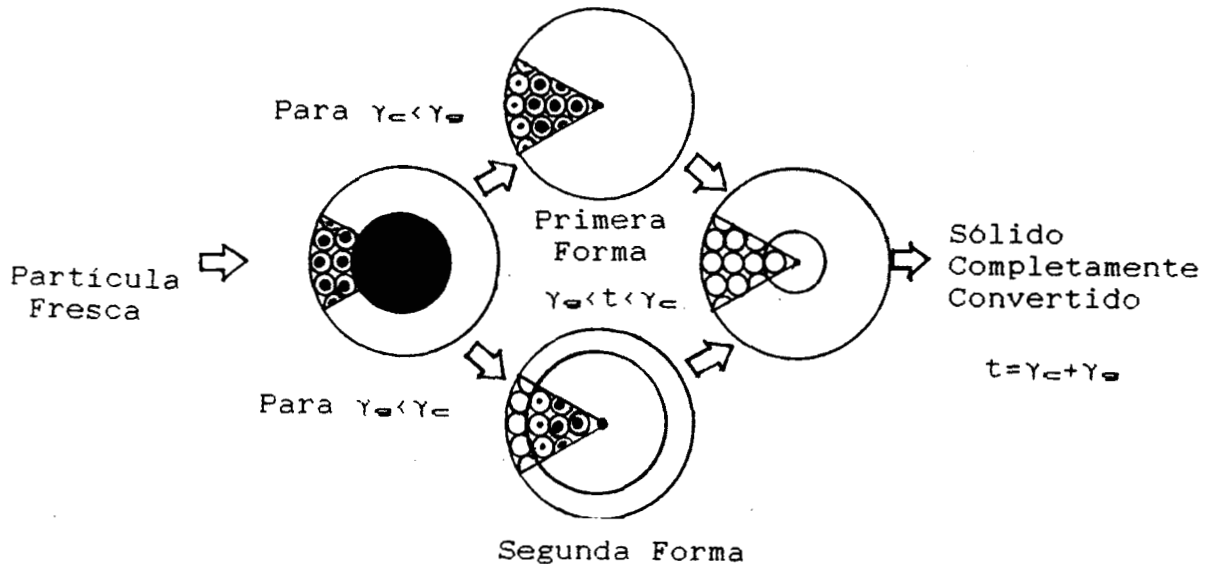
Expresiones de conversión para el modelo de núcleo quebradizo.

Si se tiene una partícula esférica no porosa del sólido S_1 de radio R que esté inmersa en el gas A de concentración C y se deja que la reacción proceda de acuerdo a la estequiometría de la reacción. El mecanismo de ataque es el siguiente:

- (1) El gas A primero ataca el exterior de la partícula formando

fisuras. El frente de ataque se mueve en la partícula y el núcleo sin atacar y el radio r_c decrece a 0 en el tiempo γ .

- (2) El sólido que va dejando el frente consiste de una estructura porosa de granos, los cuales no restringen el paso del gas, que pasa a través de las fisuras.
- (3) Cada uno de los granos de radio r_g , $r_g \ll R$, reacciona con el gas de acuerdo al modelo de núcleo decreciente con control de difusión o reacción y el tiempo para la conversión completa de un grano es γ_g .
- (4) La velocidad de ataque del núcleo virgen y de los granos es de primer orden con respecto al reactivo gaseoso. El siguiente esquema muestra las diferentes etapas a través de las cuales pasa la partícula de acuerdo a este modelo.



Nótese que cuando $\gamma_c > \gamma_g$ los granos en la superficie de la partícula son completamente convertidos antes de que el frente de ataque pueda alcanzar el centro de la partícula, y consecuentemente dependiendo del tiempo 3 zonas de composición distinta están presentes en la partícula, un núcleo virgen inerte, una concha externa producto de una reacción completa y el sólido que reacciona parcialmente.

Una reflexión también muestra, que el tiempo para la conversión total de la partícula será el tiempo necesario para que el frente de ataque alcance el centro del grano de la partícula mas el tiempo para que el grano sea convertido.

Se define como: $\gamma = \gamma_g + \gamma_c$ (6)

donde γ_{∞} = tiempo para la conversión completa del grano.

γ_c = tiempo necesario para la desaparición completa del núcleo virgen.

Por conveniencia se usa:

$$w = \gamma_c / (\gamma_c + \gamma_{\infty}) = \gamma_c / \gamma \quad (7)$$

Con las ecuaciones de la sección 2.2 se procede al desarrollo de etapas en el modelo.

(1) Para encontrar como decrece el núcleo virgen con el tiempo, la fractura y fisuración sobre la superficie del núcleo virgen se procede como sigue:

$$d/dt(4/3)\pi r_c^3/D_{\infty} = 4\pi r_c^2 K_c C$$

$$dr_c/dt = K_c C/D_{\infty}$$

donde K_c es la constante de velocidad de primer orden y representa la velocidad de avance del frente quebradizo. Integrando y reorganizando se obtiene.

$$r_c/R = 1 - t/\gamma_c \quad (8)$$

Donde el tiempo para la desaparición completa del núcleo virgen esta dado por:

$$\gamma_c = D_{\infty} R / K_c C \quad , \quad R \gg r_{\infty} \quad (9)$$

(2) Para encontrar la etapa de grano a diferentes localizaciones y tiempos, con este enfoque sobre los granos formados cuando pasa el ataque frontal, se define:

$t_c(r)$ = El tiempo al cual el frente quebradizo pasa por la posición r sobre la partícula.

$t_{\infty}(r)$ = La etapa del grano a la posición r .

$X_{\infty}(r)$ = Conversión de grano de etapa al tiempo $t_{\infty}(r)$, basado sobre el reactivo original S_1 .

$Y_{\infty}(r)$ = Conversión de granos de etapa al tiempo $t_{\infty}(r)$ basada sobre la I intermedia. Por lo que a cualquier tiempo t

$$t_{\infty}(r) = t - t_c(r)$$

Combinando esta ecuación con la ecuación (8) da la fracción de granos en la posición r.

$$t_{\infty}(r)/\gamma_{\infty} = (t - \gamma_c(1-r/R))/\gamma_{\infty} \quad (10)$$

(3) Para encontrar la conversión en cada grano, de acuerdo al modelo de núcleo decreciente, con control de reacción de grano, de la ec. (2) para granos a la posición r, se tiene:

$$t_{\infty}(r)/\gamma_{\infty} = 1 - [1 - Y_{\infty}(r)]^{1/3} = [(1 - X_{\infty}(r))/(1 - X_i)]^{1/3} \quad (11)$$

Mientras que para el control de difusión se tiene.

$$t_{\infty}(r)/\gamma_{\infty} = 1 - 3[1 - Y_{\infty}(r)]^{2/3} + 2[1 - Y_{\infty}(r)] = 1 - 3[(1 - X_{\infty}(r))/(1 - X_i)]^{2/3} + 2[(1 - X_{\infty}(r))/(1 - X_i)] \quad (12)$$

(4) Para encontrar la conversión total de la partícula, la fracción de S_1 sin convertir en la partícula completa es expresada por.

$$1 - X = \frac{\int_0^R [(1 - X_{\infty}(r))] r^2 dr}{\int_0^R r^2 dr} = \frac{3}{R^3} \int_0^R [(1 - X_{\infty}(r))] r^2 dr \quad (13)$$

Para evaluar las integrales se combinan las ecuaciones (8), (10) y (11) ó (12). Teniendo cuidado de distinguir las etapas de iniciación, propagación y terminación.

Para la evaluación del control de reacción en el grano, para la etapa de iniciación: $t < \gamma_{\infty}, \gamma_c$, de la integral.

$$1 - X = (1 - t/w\gamma)^3 + (1 - X_i)/(w^3(1 - w)^3) \{ 3/4(1 - t/\gamma)^2 [(1 - w)^4 - (1 - w - t/\gamma)^4] - 6/5(1 - t/\gamma) [(1 - w)^5 - (1 - w - t/\gamma)^5] + 1/2[(1 - w)^6 - (1 - w - t/\gamma)^6] \} \quad (14)$$

donde: $w = \gamma_c/\gamma$

Para la primera forma de la etapa de propagación $\gamma_c < t < \gamma_a$

$$1-X = \frac{(1-X_i)}{(w^3(1-w)^3)} \left\{ \frac{3}{4} [(1-t/\gamma)^2(1-t/\gamma)^4 - (1-w-t/\gamma)^4] - \frac{6}{5}(1-t/\gamma) [(1-t/\gamma)^3 - (1-w-t/\gamma)^3] + \frac{1}{2} [(1-t/\gamma)^6 - (1-w-t/\gamma)^6] \right\} \quad (15)$$

Para la segunda etapa de propagación: $\gamma_a < t < \gamma_c$

$$1-X = \frac{(1-t/w\gamma)^3 + (1-X_i)(1-w)/w^3 [3/4(1-t/\gamma)^2 - 6/5(1-w)(1-t/\gamma) + 1/2(1-w)^2]}{(1-w)^2} \quad (16)$$

Para la etapa de terminación: $\gamma_a, \gamma_c < t < \gamma_a + \gamma_c$

$$1-X = \frac{(1-X_i)(1-t/\gamma)^6}{20w^3(1-w)^3} \quad (17)$$

Para control de difusión en la capa de producto del grano se obtienen las siguientes expresiones:

Para la etapa de iniciación: $t < \gamma_a, \gamma_c$

$$1-X = \frac{(1-t/w\gamma)^3 + (1-X_i)(1-w)/w^3 [Z(y)]_{y_0}^{y_a}}{0} \quad (18)$$

Para la primera etapa de propagación $\gamma_c < t < \gamma_a$

$$1-X = \frac{(1-X_i)(1-w)/w^3 [Z(y)]_{y_0}^{y_a}}{0} \quad (19)$$

Para la segunda etapa de propagación: $\gamma_a < t < \gamma_c$

$$1-X = \frac{(1-t/w\gamma)^3 + (1-X_i)(1-w)/w^3 [3/5(1-t/\gamma)^2 - 13/14(1-w)(1-t/\gamma) + 21/55(1-w)^2]}{(1-w)^2} \quad (20)$$

Para la etapa de terminación: $\gamma_a, \gamma_c < t < \gamma_a + \gamma_c$

$$1-X = \frac{(1-X_i)(1-w)/w^3 [Z(y)]_0^{y_c}}{y_0} \quad (21)$$

donde:

$$Z(y) = \frac{(1-t/\gamma)^2 (3y^6 - 18/5y^3) + (1-w)(1-t/\gamma) (8y^3 - 45/2y^2 + 108/7y) + (1-w)^2 (6y^{12} - 288/11y^{11} + 189/5y^{10} - 18y^7)}{(22)}$$

y=variable imitada

$$y_{\infty} = [1 - y_{\infty}(R)]^{1/3} = 1/2 + \cos(\theta_{\infty} + 4\pi/3)$$

$$\theta_{\infty} = \cos^{-1}[(2/1-w)(t/\gamma) - 1] \quad 0 < \theta_{\infty} < \pi$$

$$y_0 = [1 - Y_{\infty}(0)]^{1/3} = 1/2 + \cos(\theta_0 + 4\pi/3)$$

$$\theta_0 = \cos^{-1}[(2/1-w)(t/\gamma - w) - 1] \quad 0 < \theta_0 < \pi$$

Debido a la porosidad de nuestras muestras los casos que nos interesan son los siguientes:

Extremos en conducta para cinética de control de reacción de grano.

Para una conversión del grano muy lenta $t_c \ll t_{\infty}$ ó $w = 0$ es decir $\gamma_{\infty} = \gamma$ y domina la primera forma de propagación y la expresión de conversión total se reduce a

$$t/\gamma = 1 - [(1-X)/(1-X_i)]^{1/3} \quad \text{donde } \gamma = \gamma_{\infty}$$

Aquí todos los granos son convertidos al mismo tiempo, así que la partícula completa es convertida uniformemente. No se observa el modelo de núcleo decreciente sobre la escala de la partícula.

Extremo de conducta para control de difusión de grano para conversiones muy lentas de grano $t_c \ll t_{\infty}$ ó $w \approx 0$

ó $\gamma_{\infty} = \gamma$ entonces las expresiones de conversión se reducen a la forma:

$$t/\gamma = 1 - 3[(1-X)/(1-X_i)]^{2/3} + 2(1-X/1-X_i) \quad \text{donde } \gamma = \gamma_{\infty}$$

Como nuestro caso es el de la versión 1, considerando que por cambios físicos como el efecto del viento y el movimiento del agua, el sólido no poroso se convierte en S_1 granuloso y posteriormente por reacción química se convierte en S_2 granuloso.

$X_i = 0$ Para cuando hay control de reacción de grano, la ecuación se transforma en:

$$t/\gamma = 1 - (1-X)^{1/3} \quad \text{donde } \gamma = \gamma_{\infty}$$

y para cuando hay control de difusión de grano.

$$t/\gamma = 1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X) \quad \text{donde } \gamma = \gamma_{\infty}$$

CAPITULO 3

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

3. EXPERIMENTACION.

3.1 Estudio Minero-Petrográfico.

Para clasificar y caracterizar las piedras, se les realizó un estudio minero-petrográfico, en el que se les sometió a exámenes megascópico y microscópico, así como a un análisis empleando Difracción de Rayos X.

3.2 Estudio de Porosidad y Densidad por el Método Gravimétrico.

Para determinar la porosidad, se cortaron las muestras en cilindros de 1.5 pulgadas de diámetro y cuando la muestra fue muy pequeña se cortaron cubos o paralelepípedos, luego se marcaron las piedras y se desgasificaron, saturándose posteriormente con aceite soltrol 190, las muestras saturadas se pesaron y mediante el principio de Arquímedes se determinó el volumen total de las piedras saturadas, para conocer su densidad. Además, se les determinó las emisiones α por emanometría de radón y conteo de α total, usando detectores de trazas LR 115 y sellando contenedores a las muestras durante 6 meses, los detectores se disolvieron en NaOH 2.5N a 550C, hasta alcanzar un espesor de 6.5 μm . y posteriormente se cuantificaron.

3.3 Estudio de Permeabilidad.

Para determinar la permeabilidad se empleó un Permeámetro de Líquidos. La muestra saturada previamente con aceite para el estudio de porosidad, se colocó en el permeámetro sujetándose con una manga inflada con aire, se hizo pasar aceite y se midió la presión de entrada del aceite, la temperatura y el flujo.

3.4 Estudio de Area Superficial y Distribución de Poros empleando el Sorptómetro BET.

Se empleó un sorptómetro BET marca Micromeritics Accusorb 2100E para conocer el área superficial de las piedras, se procedió a moler cada muestra hasta obtener 2gr. con un tamaño entre 20 y 30 mallas, se colocó en un sorptómetro BET, calentando durante 2 horas a vacío para eliminar impurezas. Posteriormente se alimentó argón o nitrógeno como adsorbatos, haciendo lecturas de adsorción antes y después de la adsorción, hasta alcanzar la saturación. En seguida se realizó la desorción obteniendo la isoterma de adsorción-desorción correspondiente.

3.4.1 Distribución de Tamaño de Macroporos.

Se determinó el tamaño de macroporos empleando un Porosímetro de Mercurio. Se le aplicó mercurio a la muestra a diferentes presiones, obteniendo el volumen de poros llenos de mercurio correspondiente a cada presión.

3.5 Estudio por Microsonda de Rayos X

Se empleó un Microscopio (JEOL 35CF) para conocer la composición puntual de elementos en las muestras de piedra, seleccionando granos de partículas, para analizar su composición en el centro y en la frontera.

3.6 Estudios de Cinética de Disolución.

La cinética de disolución de la calcita fue estudiada utilizando el aparato que se muestra esquemáticamente en la figura 4. Para realizar las mediciones, la muestra de piedra es molida hasta un tamaño entre 6 y 8 mallas y 20 gr. de la misma son colocados en una canasta dentro del recipiente de vidrio, al cual se adiciona una solución 0.1N de ácido sulfúrico, por último se inicia la agitación a una velocidad de 275 r.p.m. empleando un caframo. la temperatura se mantuvo constante a 27 oC mediante el uso de un baño recirculador marca Haake. La toma de muestras se realiza por medio de una jeringa cada 20 minutos durante las primeras 2 horas y posteriormente cada 70 minutos. El contenido de calcio, fierro, magnesio, potasio, y aluminio. se determinó por absorción atómica. (Modelo Varian AA-1475-ABD).

3.7 ESTUDIO DE CONSOLIDANTES.

3.7.1 Pruebas Fisicoquímicas de Consolidantes.

Se seleccionaron algunos consolidantes para cuantificar su eficiencia en Monumentos Mexicanos, algunas de sus propiedades, dadas por los fabricantes, son mostradas en el apéndice A.

Se prepararon consolidantes en solución, empleando los solventes en las concentraciones comunmente utilizadas en la restauración de monumentos. Los consolidantes se sometieron a las siguientes pruebas: aspecto físico, índice de refracción empleando un refractómetro, densidad empleando un picnómetro, tensión superficial por el método del tubo capilar, pH, y la viscosidad con un viscosímetro de ostwald.

3.8 Estudio de Piedras Consolidadas.

3.8.1 Cantidad de Consolidante Aceptado por la Piedra y Cambio de Color.

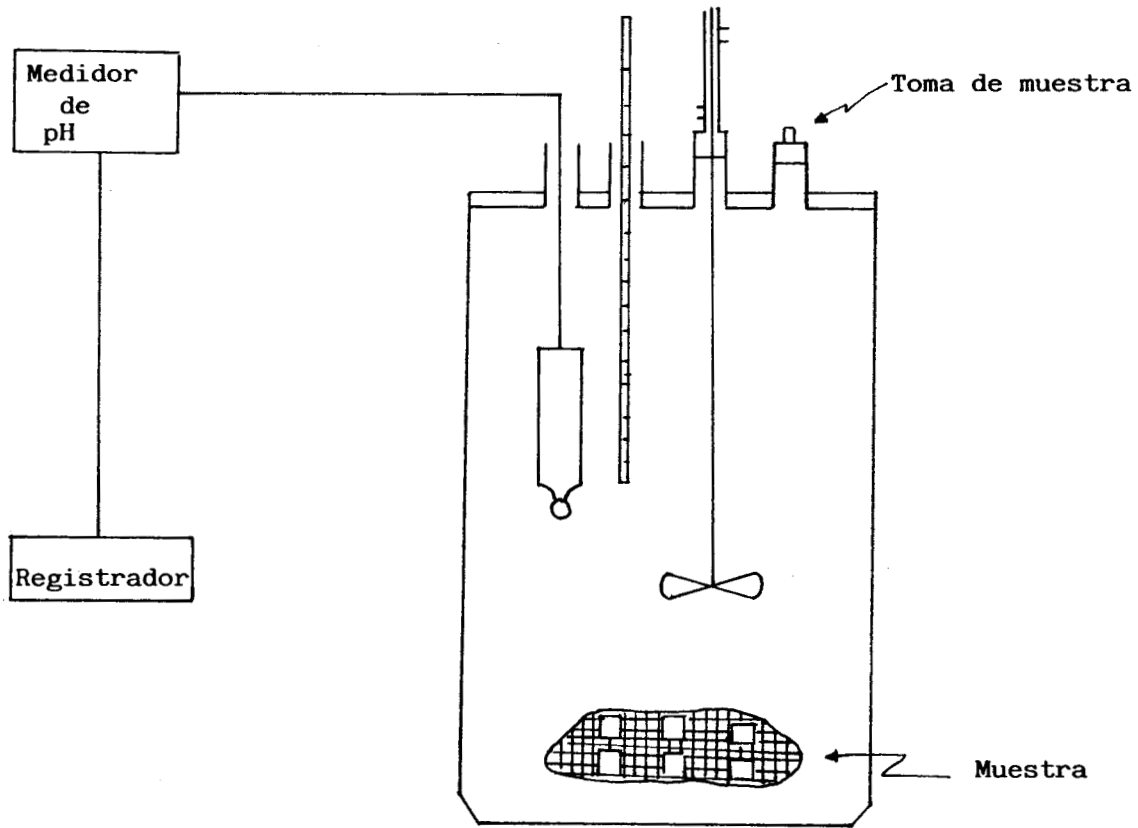


Figura 4

Se molieron las muestras hasta obtener un tamaño entre 6 y 8 mallas, se consolidaron 5gr. de cada muestra mediante inmersión, colocándose la muestra en un vaso de precipitado de 250 ml., con 50 ml. de consolidante, se dejó la muestra en contacto con el consolidante durante 2 min. Después de decantar el líquido sobrante se dejaron secar las muestras tapándolas con plástico para evitar la evaporación rápida del solvente. Después se pesaron y por diferencia de peso se obtuvo el porcentaje de consolidante aceptado por la piedra.

3.8.2 Absorción de Agua y Densidad de Piedras Consolidadas.

Se colocaron las muestras consolidadas en vasos de precipitados con agua tridestilada durante dos minutos, posteriormente se decantó el líquido y por diferencia de peso se obtuvo el agua absorbida por cada muestra y de las muestras saturadas, mediante el principio de Arquímedes, se determinó el volumen total de la piedra consolidada, para conocer su densidad.

3.8.3 Penetración de Consolidante en la Piedra.

Para determinar los mm. que penetra el consolidante en la muestra de piedra, se cortaron cubos de 2 x 2 cm., se colorearon los consolidantes y se aplicaron cuidadosamente sobre una cara, empleando una brocha. Y se observó la penetración del consolidante.

3.8.4 Desgaste Físico de Piedra Consolidada.

Después de consolidar la piedra era necesario conocer la resistencia de la piedra consolidada, por lo que se diseñó el aparato que se muestra en la figura 5. Para determinar el desgaste de la muestra se cargan 4gr. de muestra consolidada con diferentes consolidantes en cada frasco, se le agregan 2gr. de perlas de vidrio a cada lado y se hace girar el motor a 72 r.p.m. Se pesan las muestras cada 10 min., retirando el polvo para detectar el desgaste de la muestra.

3.8.5 Estudio de Morfología.

Se observaron muestras de piedra consolidadas y sin consolidar, empleando un Microscopio Electrónico de Barrido (JEOL 35CF). Las muestras se prepararon con grafito coloidal (en alcohol isopropílico) sobre un soporte de grafito. A las muestras de Catedral y a la Rosa se les depositó oro por evaporación a vacío, y a las demás muestras se les depositó cromo. Las muestras se observaron a 200X y 2000X, utilizando un voltaje entre 5KV y 25KV.

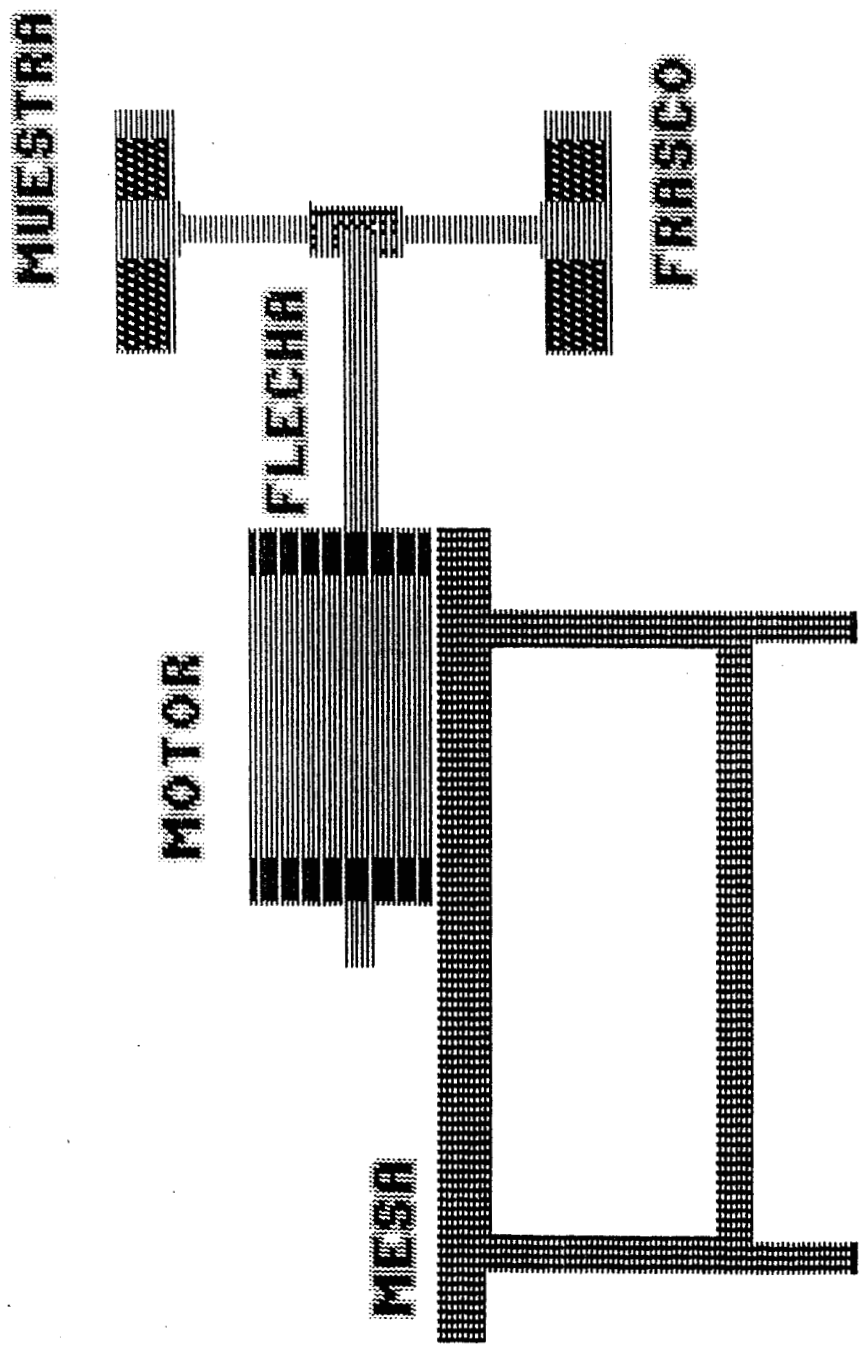


FIGURA 5. EQUIPO PARA MEDIR EL DEGRASE DE LA PIEDRA.

3.8.6 Prueba de Disolución Acelerada.

La resistencia a la corrosión ácida de las muestras consolidadas, fue evaluada poniendo 4 gr. de muestra en un recipiente con 20 ml de ácido sulfúrico 0.1N durante 6 días, posteriormente la muestra fue secada y sujeta a la prueba de abrasión previamente descrita.

3.8.7 Pruebas de Resistencia a la Abrasión para Piedras Consolidadas y Tratadas con W290L.

Para determinar si la consolidación de muestras tratadas con "OH" o Mowilith 50 y con un silicón repelente al agua (W290L) era eficiente, se siguió el presente procedimiento:

5 gr. de muestra consolidada con "OH" y 5 gr. de muestra consolidada con Mowilith 50 fueron impregnadas mediante inmersión en un matraz de 100 ml. con 20 ml. de W290L, se dejaron las muestras 2 min., se decantó el líquido y se dejaron secar tapándolas con un plástico para evitar la evaporación rápida del solvente. Después de secar las muestras se sometieron a la prueba de abrasión.

CAPITULO 4

RESULTADOS Y DISCUSION.

RESULTADOS

4.1 Estudio minero-petrográfico.

Un resumen de los resultados del estudio minero-petrográfico es mostrado en la tabla 10 y los detalles para cada muestra son los siguientes:

Catedral.

En el examen megascópico de una muestra de la balastrada de la Catedral, se puede apreciar que es una roca volcánica de color gris claro y aspecto pardo; semiconsolidada y friable por intemperismo. Presenta textura faneroporfídica vesicular con minerales de alteración en poros y costras. La roca está constituida por cristales en forma de fenocristales euhédricos de plagioclasa en su mayor parte y el resto lo constituye una matriz microcristalina. También se observa aproximadamente un 6% de fenocristales de hornblenda lobular alterada.

En el examen microscópico se observa que la roca es una andesita porfídica de hornblenda que presenta textura halocristalina, porfídica y vesicular, está constituida por una matriz microcristalina intermedia que soporta gran cantidad de fenocristales de un tamaño entre 0.7 y 1.5mm. Constituida principalmente de andesina zonada con inclusiones de apatita con gran cantidad de golfos de corrosión fragmentados y en ocasiones con maclas combadas. La andesina constituye el 85% de la composición y como minerales accesorios se tienen cristales lobulares de hornblenda e hipersteno fuertemente alterados.

Las características de fragmentación, combamiento de maclas y líneas de crucero, pueden ser indicativas de un evento de cataclasis y la roca es de origen hipoabisal.

Chiluca Virgen.

La roca es una andesita porfídica de augita y posiblemente corresponde a la misma localidad que las muestras de Catedral. En el examen megascópico se aprecia que la roca es de color gris claro, de tonalidades verdosas y ásperas, no presenta alteración evidente, es dura compacta y de textura faneroporfídica vesicular. La roca se constituye de cristales de plagioclasa sódica, principalmente fenocristales de tamaño medio, soportados por una matriz microcristalina de plagioclasa, apreciándose en

menor cantidad cristales ferromagnesianos de color verdoso.

El examen microscópico revela que la roca es de textura halocristalina, porfidica, seriada vesicular y está constituida por una matriz microcristalina intermedia, que soporta gran cantidad de fenocristales de tamaño que varía entre 0.1 y 1.5mm, principalmente de andesina zonada que constituye el 85% incluyendo la pasta. El mineral accesorio más importante es augita prismática en buen estado de conservación en un porcentaje de aproximadamente 6%, también se observa que la roca no está alterada.

Gárgola de Fachada de Tepetzotlán.

En el examen megascópico se encontró que la roca es una toba híbrida de color gris claro a blanco sucio, inconsolidada y muy porosa, de apariencia arenosa, está constituida por granos de tamaño fino a medio, con relaciones texturales y composicionales diversas, soportados por una matriz mixta de carbonatos y minerales criptocristalinos, que en conjunto hacen suponer una naturaleza volcánica de depósito lacustre.

El examen microscópico revela que la muestra corresponde a una roca con componentes volcánicos y detríticos depositados posiblemente en un medio acuoso continental y aglutinados por una matriz compleja. Tiene textura pseudo arenaria muy porosa, por disolución química reciente de la matriz calcárea con vesículas dolomitizadas en sus bordes interiores.

La fracción granular es de génesis diversa y abarca los siguientes constituyentes principales:

- 1.- Cristales euhédricos alterados de plagioclasa y hornblenda y fragmentos líticos vítreos de origen volcánico inmediato.
- 2.- Fragmentos transportados o redepositados principalmente de travertino y feldespatos subredondados en tamaño y alteración variables.

La matriz está constituida principalmente por calcita microcristalina hematizada ligeramente, así como por minerales cripto-cristalinos, arcillas y vidrio.

Deteriorada de Tepetzotlán.

En el examen megascópico se aprecia que la roca es un vitrofido riolitico, roca vulcanoclástica de color gris claro a blanco sucio, con minerales de alteración que le confieren tonalidades amarillas, semiconsolidada y friable por intemperismo en las partes periféricas, porosa y de textura afanítica, con algunos fenocristales de feldespato; constituida casi en su totalidad por vidrio hicrogranular. En el examen microscópico se observa que la roca tiene textura hipocristalina, fluidal fibrosa y vesicular. Está constituida por una pasta vítrea de composición ácida que representa el 90%, la cual exhibe un regular estado de devitrificación a tridimita y arcillas. El 10% restante está integrada por una asociación cristalina que incluye P, Na, cuarzo y biotita, en forma anhedral subhedral en buen estado de conservación y de tamaño general de entre 0.5 y 1mm. También se identificaron algunos fragmentos líticos vítreos subangulares de rocas preexistentes.

Piedra Rosa de Tepetzotlán.

El examen megascópico revela que la roca es una toba divitrificada de color gris claro con tonalidades rosáceas, en partes gris oscuro semiconsolidada, suave poco densa y muy porosa, su textura es afanítica, está constituida por una pasta silicea volcánica homogénea con fenocristales de plagioclasa anhedral de tamaño fino sin orientación específica.

La muestra presenta una capa insana por intemperismo, de apariencia orgánica arcillosa y en el examen microscópico se observa que es una roca de textura fluidal relictiva, criptomicrocristalina, con gran cantidad de vesículas, constituida casi en su totalidad por tridimita con parches de arcilla, producto de la alteración de algún vitrófido primario.

En la matriz se haya incluida una pequeña fracción cristalina de composición intermedia y comprende cristales subhedrales de plagioclasa sódica.

Remedios Virgen.

Mediante el examen megascópico se encontró que la roca es una toba devitrificada parecida a la piedra Rosa de Tepetzotlán, es una roca intermedia que contiene cristobalita, arcillas porosas alteradas, hornblenda y feldespatos sódicos.

4.2 Estudio de Piedras por medio de Rayos X.

El análisis de las rocas se determinó con Rayos X, posteriormente se identificaron los picos obtenidos y los resultados se muestran en la tabla 10

4.3 Estudio de Porosidad.

La porosidad de las piedras se determinó con la siguiente fórmula:

$$E = V_p / V_t \qquad V_p = M_p / D_s$$

donde:

D_s = Densidad del aceite, E = Porosidad, M_p = Masa del aceite en los poros, V_p = Volumen de poros, V_t = Volumen total de muestra saturada.

Y los resultados se muestran en la tabla 11.

4.4 Estudio de Permeabilidad.

La permeabilidad se calcula con la fórmula de Darcy.

$$K = Q \cdot L \cdot \mu / A \cdot DP$$

Y los resultados se muestran en la tabla 11.

4.5 Modelo de Núcleo Quebradizo.

Se mostró (Levenspiel, 1972) que si el grupo adimensional γ_1 es del orden de 10^{-3} el estado cuasiestable es válido, lo cual es usual para reacciones sólido-gas, pero para nuestro caso que es sólido líquido, hay que probar si es de ese orden.

$$\gamma_1 = (C_{B_0} \cdot a / b) / D_s$$

$$\gamma_1 = (100 \text{ moles/m}^3) / 35553 \text{ moles/m}^3 \text{ de CaCO}_3$$

$$\gamma_1 = 2.8 \times 10^{-3}$$

donde:

a y b = Coeficientes Estequiométricos, C_{B_0} = Concentración de B en el fluido y D_s = Densidad molar del reactivo sólido en mol/m³

Como γ_1 es del mismo orden se pueden emplear las ecuaciones para estado cuasiestable.

Tabla 10 Resultados minero-petrográficos

Piedra	Rosa	Catedral	Chiluca	Gárgola	Deteriorada	Remedios
Compuesto						
Andesina		+++	+++	+		
Sílice		++	++			
Montmori- llonita	+		+	+	+	++
Hornblenda		+		+		+
Augita			+			
Calcita				+++		
Dolomita				+		
Oligoclasa				+		
Quarzo				+		
Illita vidrio				+	+	+
Tridimita	+++				+	
Plagioclasa	+					
Cristobalita						+++

+++ alto contenido
 ++ mediano contenido
 + bajo contenido

Tabla 11 Resultados de Porosidad y permeabilidad

Muestra	Porosidad %	Densidad g/cc.	Permeabilidad mdarcy	%error rel porosidad- mod. lineal
Balaustrada de Catedral	14.16	2.3186	0.285	0.5491
Balaustrada de Catedral	14.09	2.3029	0.260	0.1970
Balaustrada de Catedral	14.41	2.3203	0.235	0.8596
Balaustrada de Catedral	17.24	2.2670	0.930	1.2269
Chiluca	15.25	2.2435	0.100	1.7057
Chiluca	17.05	2.2272	0.100	0.7317
Deteriorada de Tepot.	35.49	1.5536	*	4.2637
Deteriorada de Tepot.	30.93	1.3655	*	6.9673
Deteriorada de Tepot.	34.30	1.4731	12.000	0.7511
Rosa de Tepotzotlán.	55.07	1.5159	*	4.4085
Rosa de Tepotzotlán.	40.50	1.6555	*	9.3050
Rosa de Tepotzotlán.	45.79	1.6048	*	4.1785
Gárgola de Tepotzotlán	40.51	1.3914	*	8.1350
Gárgola de Tepotzotlán	34.54	1.4689	*	1.1122
Remedios	37.76	1.5554	16.600	3.6126

* La cantidad de muestra fue muy pequeña para la determinación

Los datos obtenidos experimentalmente en las pruebas de disolución, ajustados con un método estadístico (ver apéndice B) son confrontados con el modelo de núcleo quebradizo como se muestra en la figura 6. De acuerdo al marco teórico $X_i=0$, por lo que se emplean las ecuaciones 15, 16, 17 y 18 para cuando hay control de reacción de grano, y las ecuaciones 19, 20, 21, 22 para cuando hay control de difusión en el grano, en este caso, de resultados experimentales se conoce el tiempo total de la reacción y la concentración del Ca a diferentes tiempos, con estos datos se elaboran las gráficas 6-a a 6-e y se comparan con el modelo para el rango de $0 < W < 1$, como se puede observar las muestras de piedra coinciden con el modelo, con control de difusión en el grano, para valores diferentes de W como se muestra en las figuras 6-a a 6-e.

Una vez que se conoce el modelo y W, se procede a conocer con las ecuaciones 6-10 (Ver capítulo 2, modelo de disolución) para la Catedral, Rosa y Chiluca que se ajustan cuando $W=0$, el radio de grano a diferentes tiempos (tomando como radio de grano original, el medido por microscopio electrónico de barrido) como se muestra en las figuras 6-f a 6-h. Y la constante cinética que es igual a 4.141×10^{-7} cm./min. para la Catedral, 3.943×10^{-6} cm./min. para la Rosa y 3.262×10^{-5} cm./min. para la Chiluca. Para la piedra de Remedios donde $W=1$, se obtiene el radio del núcleo a diferentes tiempos como se muestra en la figura 6-i y k_c es igual a 0.14069 cm./min. Para la piedra de la gárgola donde $W=0.2$, se obtiene la figura 6-j que nos muestra el radio del núcleo a diferentes tiempos y el valor de $k_c=3.11108$ cm./min. Y la fracción de conversión de granos en la posición r para la piedra de la gárgola se muestra en la figura 6-k.

Con estos resultados se encuentran γ_c y γ_s y se grafican contra r como se muestra en las figuras 6-l a 6-n.

4.6 Distribución de Tamaño de Mesoporos.

La distribución de tamaño de mesoporos de las muestras fue obtenido a partir de las isotermas que se muestran en la figura 7. Y en la figura 8 se muestran las distribuciones de mesoporos correspondientes.

4.7 Estudio de Area Superficial.

Se determinó el área superficial empleando la siguiente ecuación.

$$P/V_a(P_s - P) = 1/V_m \cdot C_1 + (C_1 - 1)P/C_1 \cdot V_m \cdot P_s$$

donde:

C_1 =Constante, P=Presion, P_s =Presión de saturación, V_a =Volumen adsorbido, V_m =Volumen de monocapa.

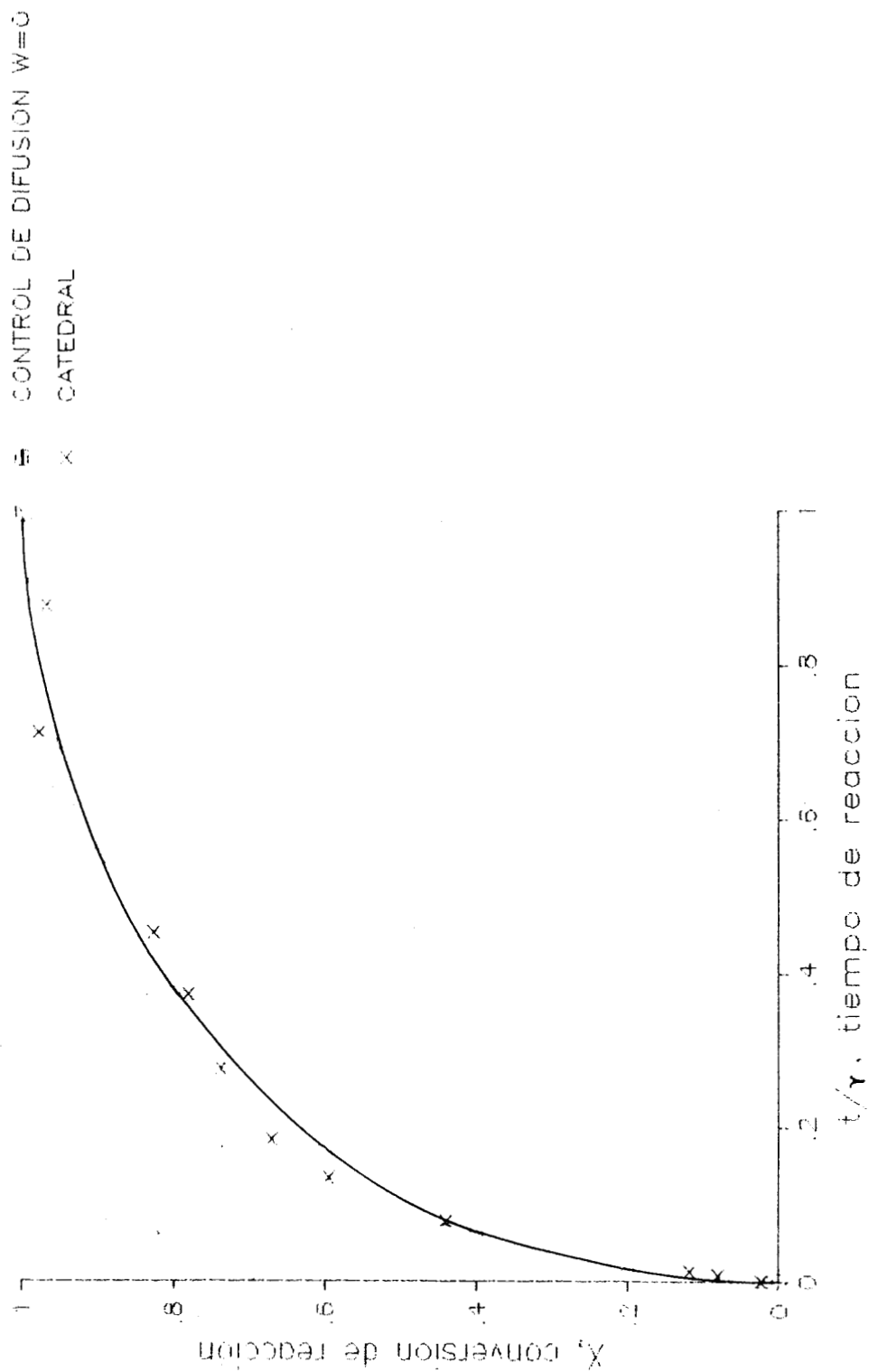


Fig. 6-a. Confrontación de Datos Experimentales de la Piedra de Catedral con el Modelo de Núcleo Quebradizo.

CONTROL DE DIFUSION $W=0$
CHILUCA

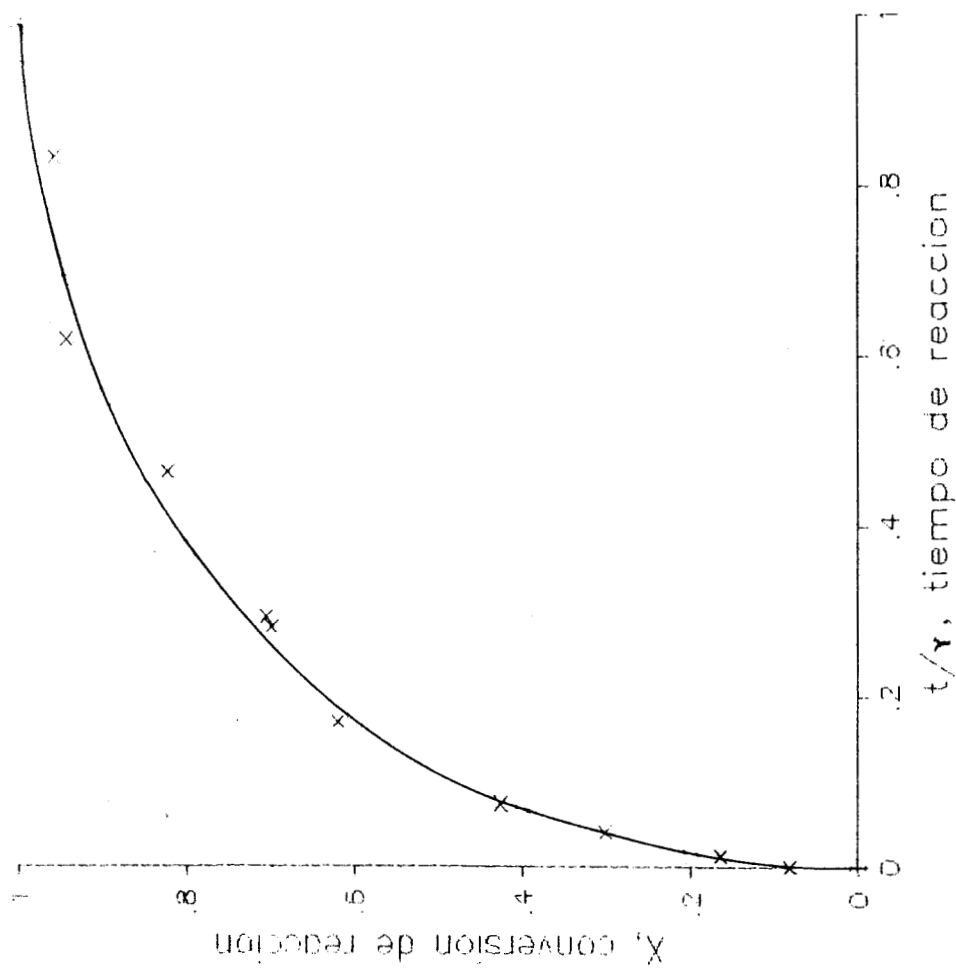


Fig. 6-b. Confrontación de Datos Experimentales de la Piedra Chiluca con el Modelo de Núcleo Quebradizo.

CONTROL DE DIFUSION $W=0.2$

GARGOLA

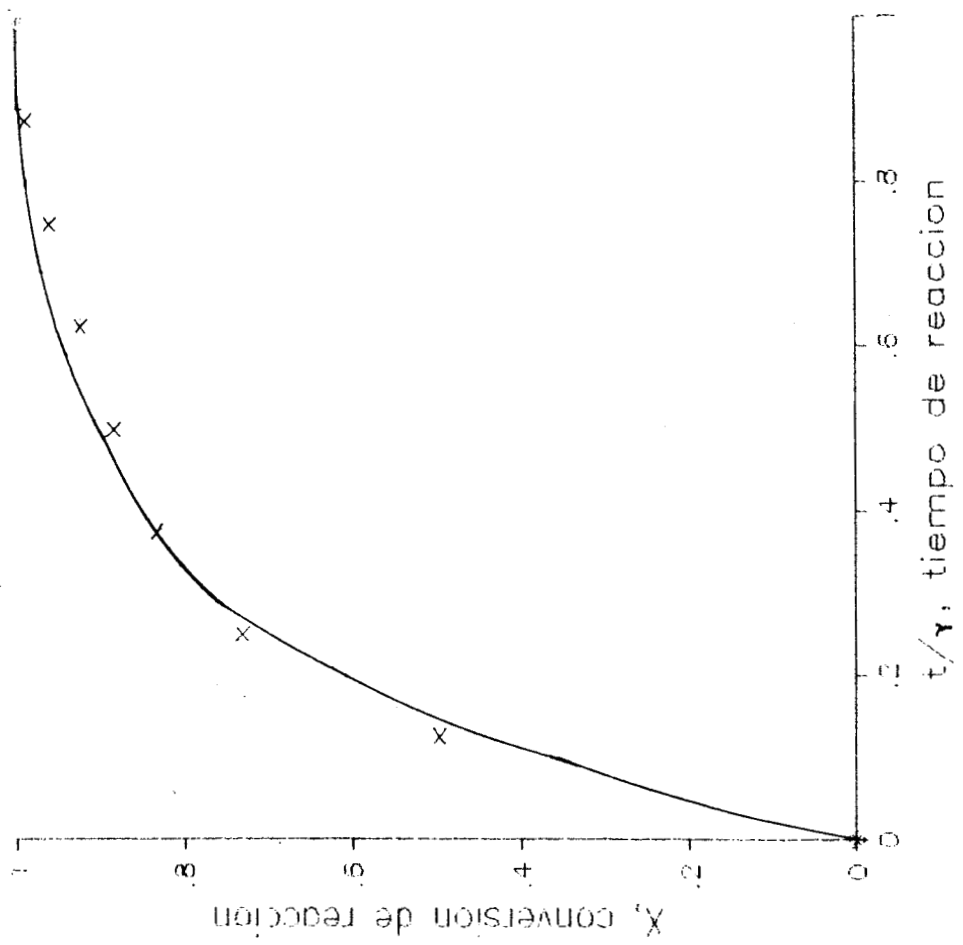


Fig. 6-c. Confrontación de Datos Experimentales de la Piedra de la Gárgola de Tepetzotlán con el Modelo de Núcleo Quebradizo.

CONTROL DE DIFUSION $W=0$
ROSA

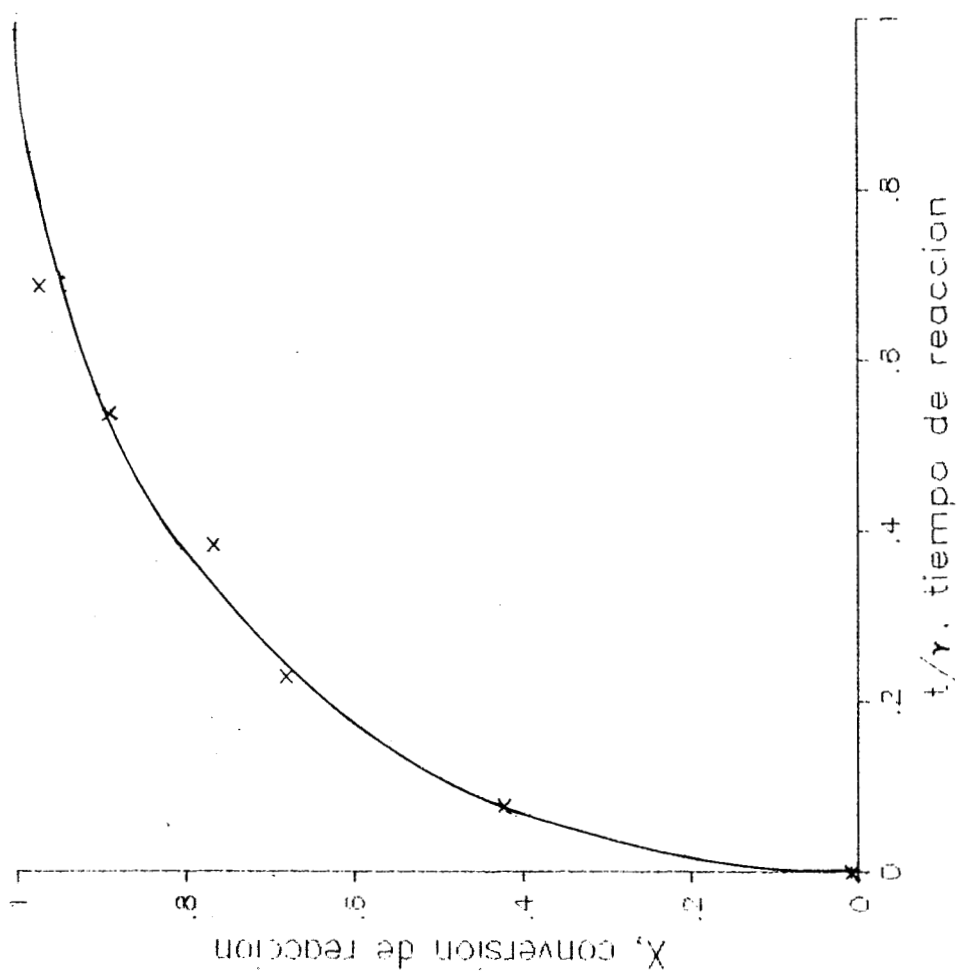


Fig. 6-d. Confrontación de Datos Experimentales de la Piedra Rosa de Tepotzotlán con el Modelo de Núcleo Quebradizo.

CONTROL DE DIFUSION $W=1$
REMEDIOS

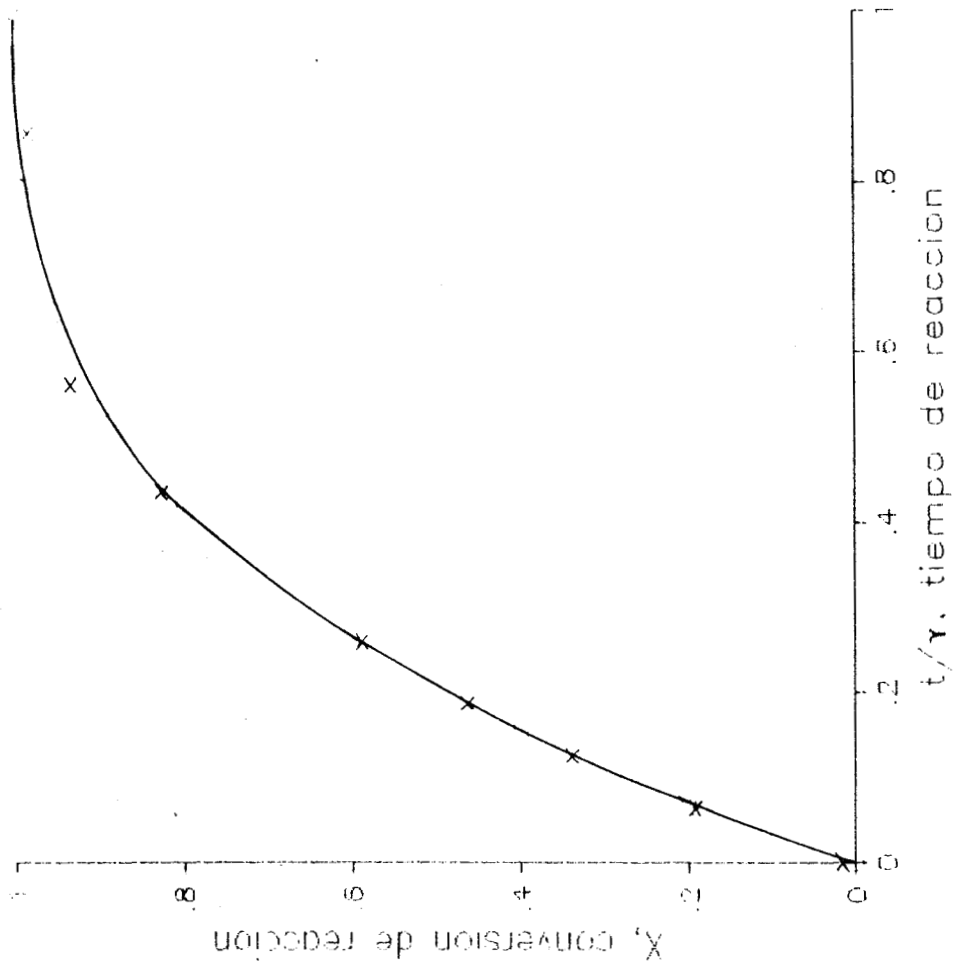


Fig: 6-e. Confrontación de Datos Experimentales de la Piedra de Remedios con el Modelo de Núcleo Quebradizo.

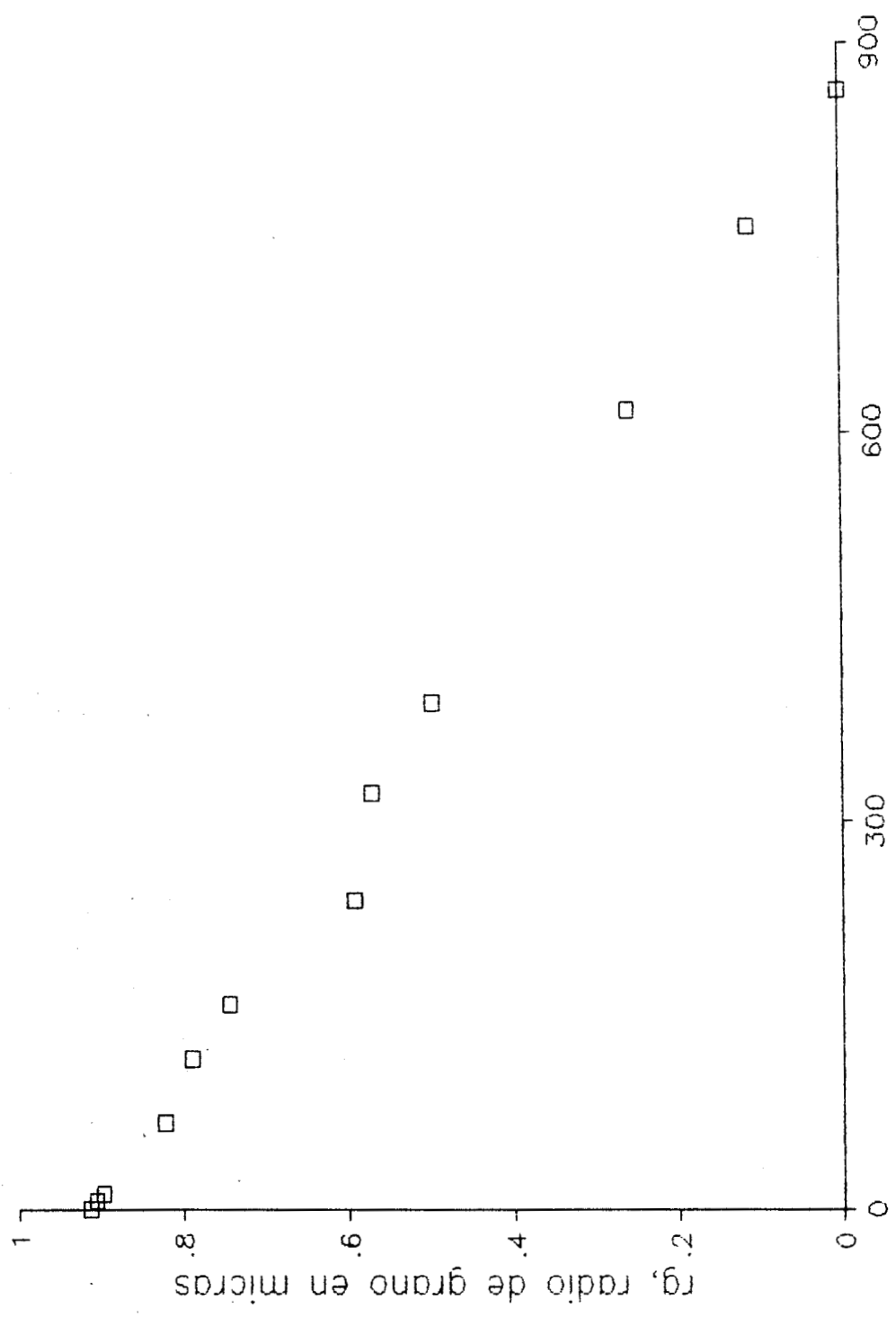


Fig. 6-f. Perfil del Deterioro del Radio del Grano de Partícula con respecto al tiempo, de la Piedra de la Catedral.

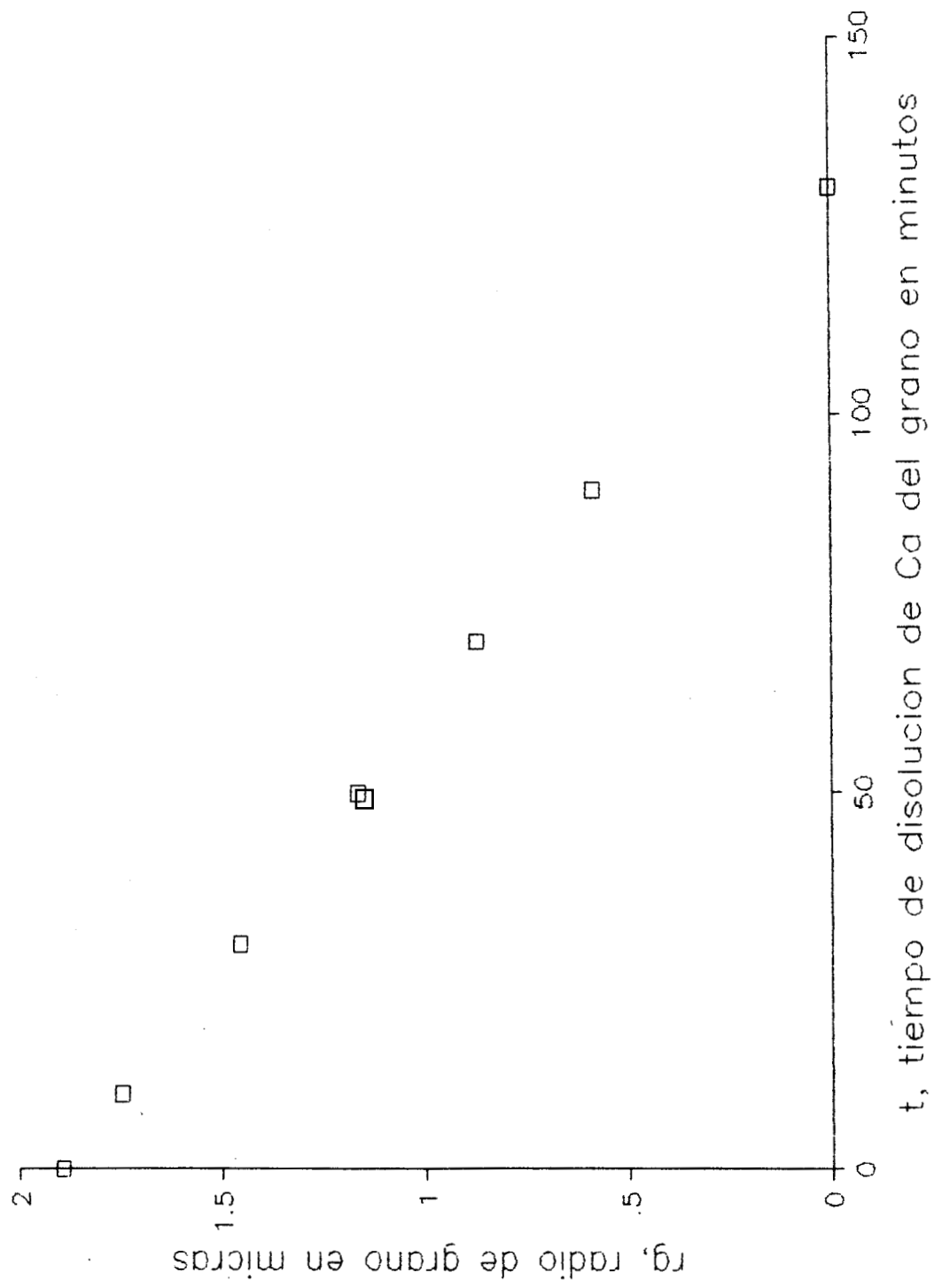


Fig. 6-g. Perfil de Deterioro del Radio del Grano de Partícula con respecto al tiempo, de la Piedra Rosa de Tepetzotlán.

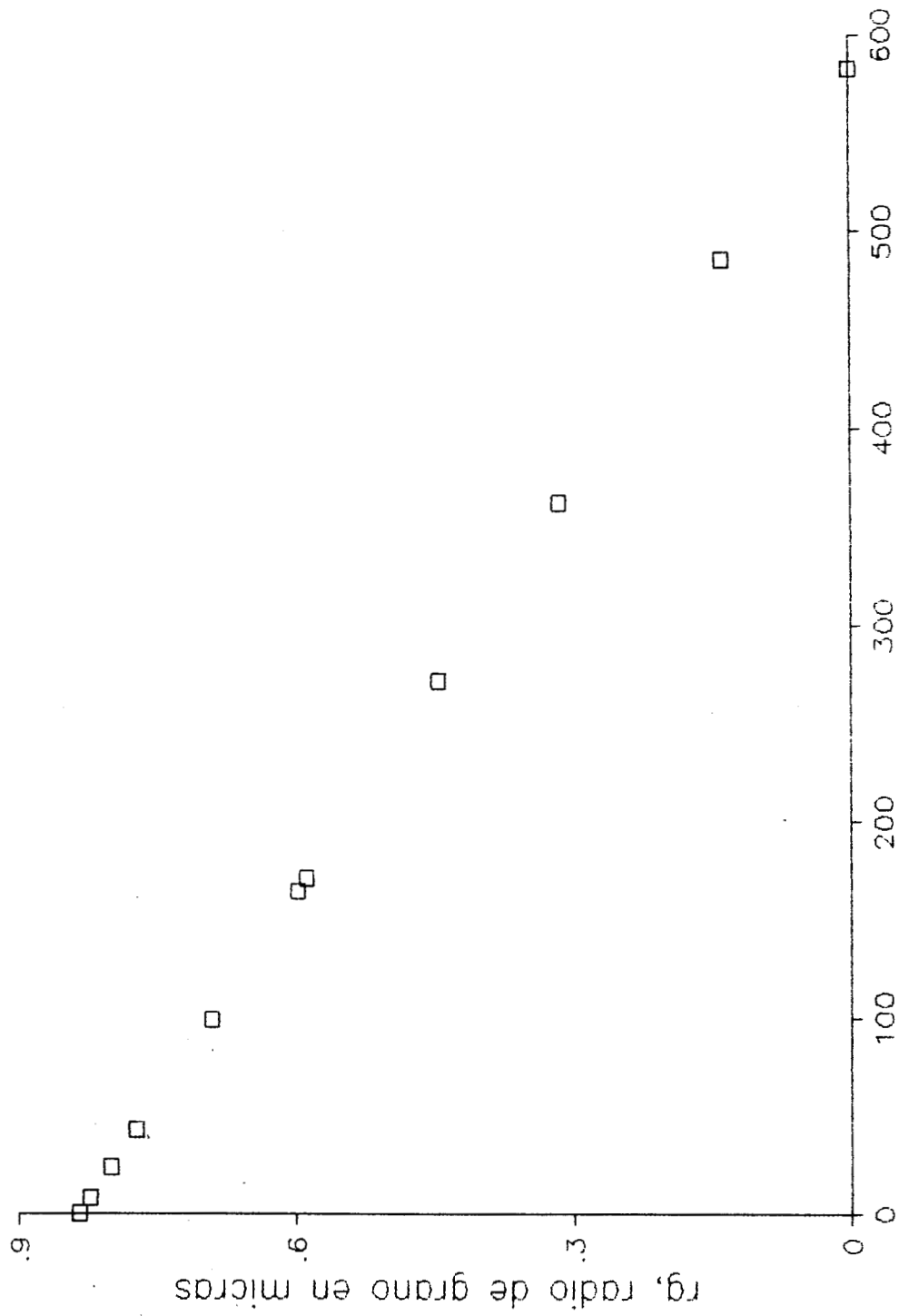


Fig. 6-h. Perfil de Deterioro del Radio del Grano de Partícula con respecto al tiempo, de la piedra de Chiluca.

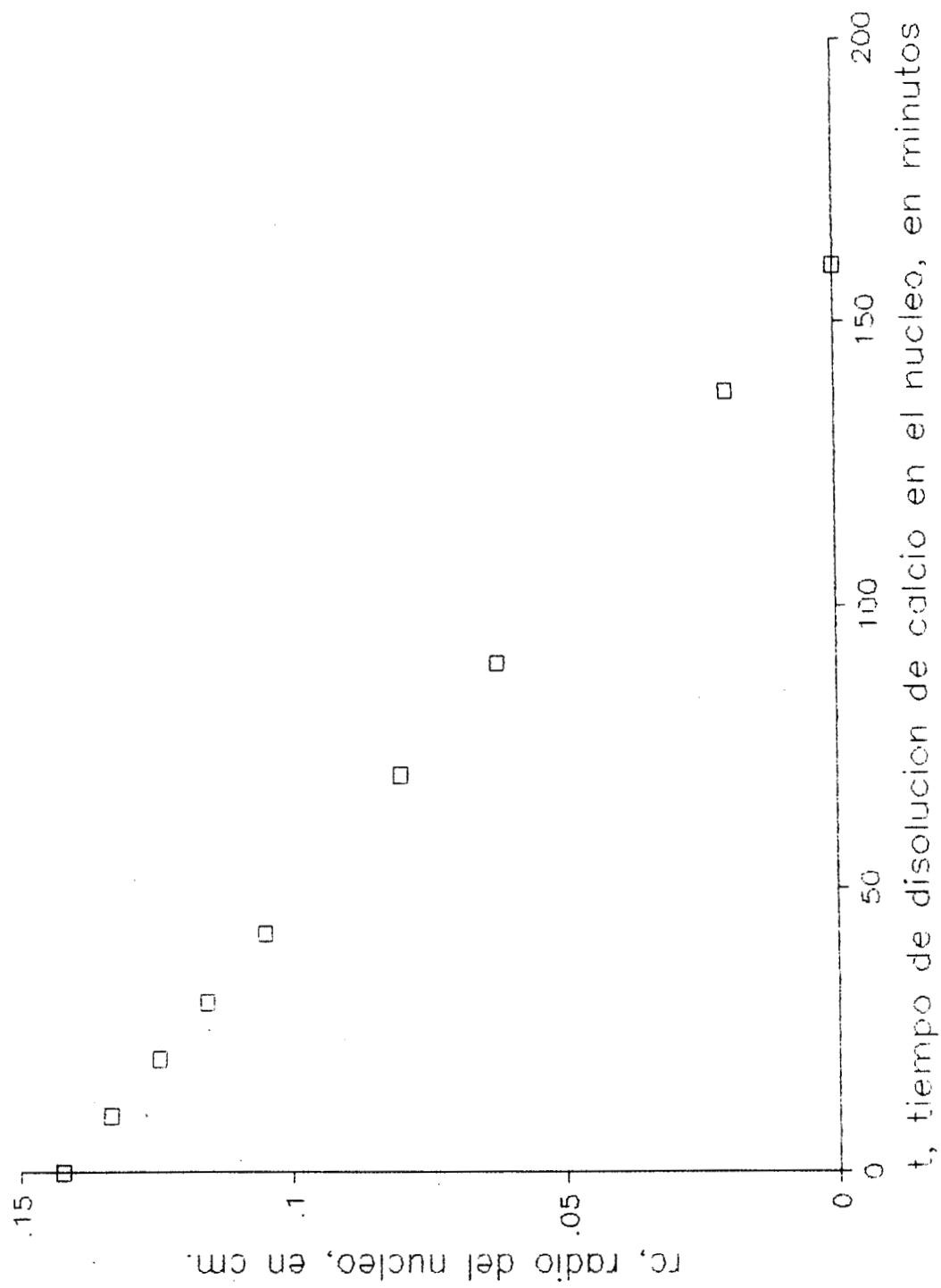


Fig. 6-i. Perfil de Deterioro del Radio del Núcleo o Partícula con respecto al tiempo, de la Piedra de Remedios.

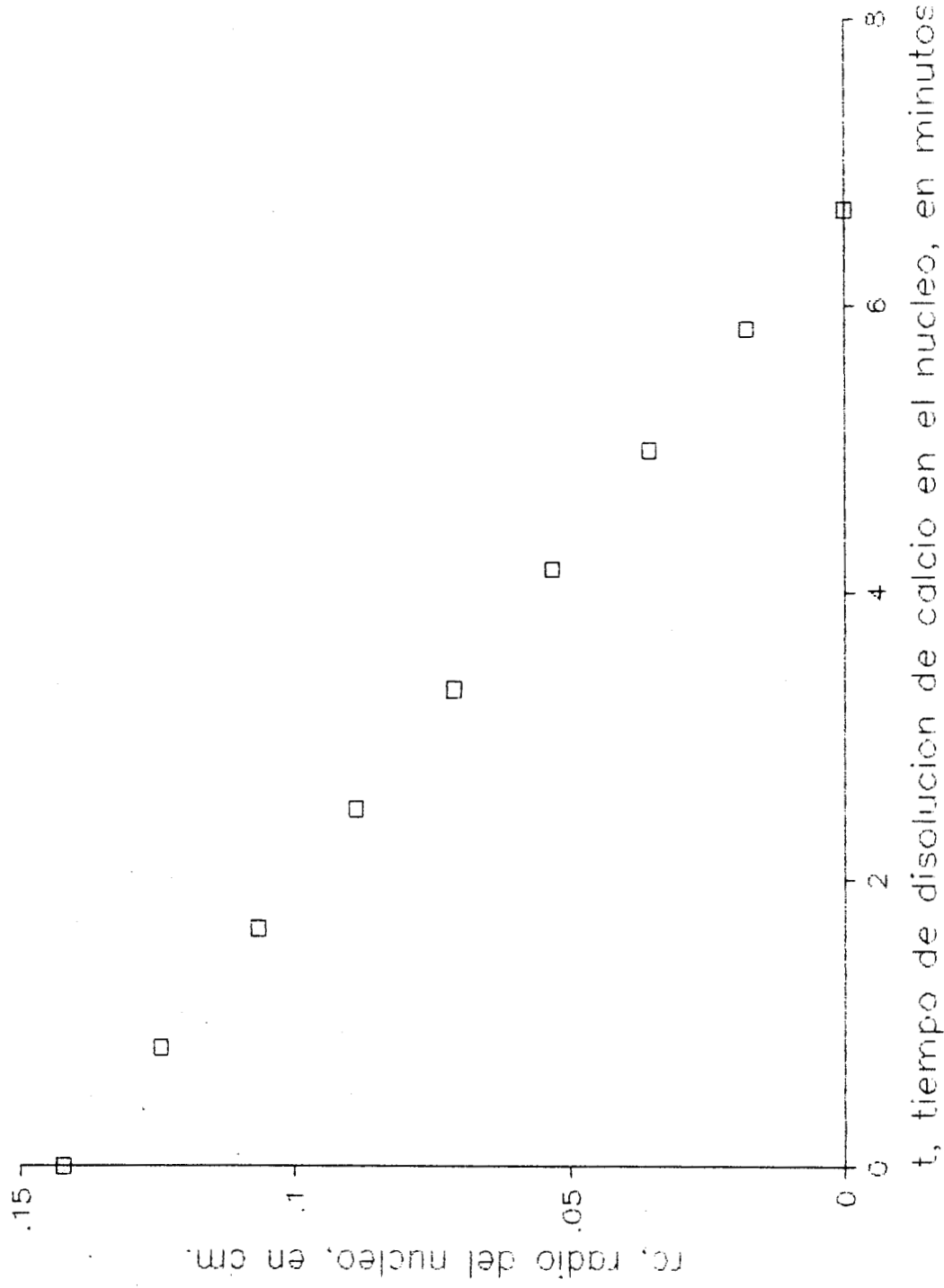


Fig. 6-j. Perfil de Deterioro del Radio del Núcleo o Partícula con Respecto al tiempo, de la Piedra de la Gárgola de Tepetzotlián.

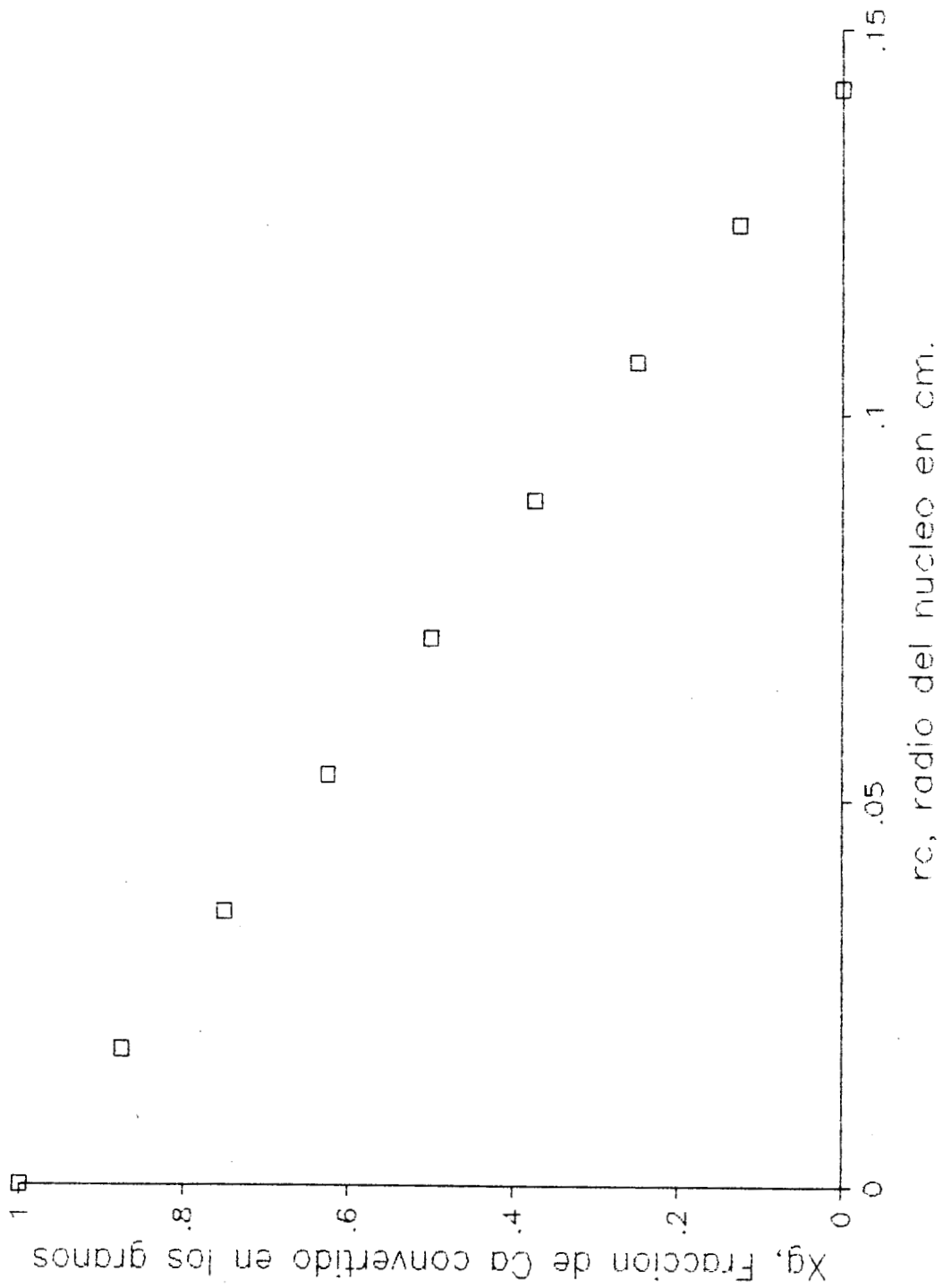
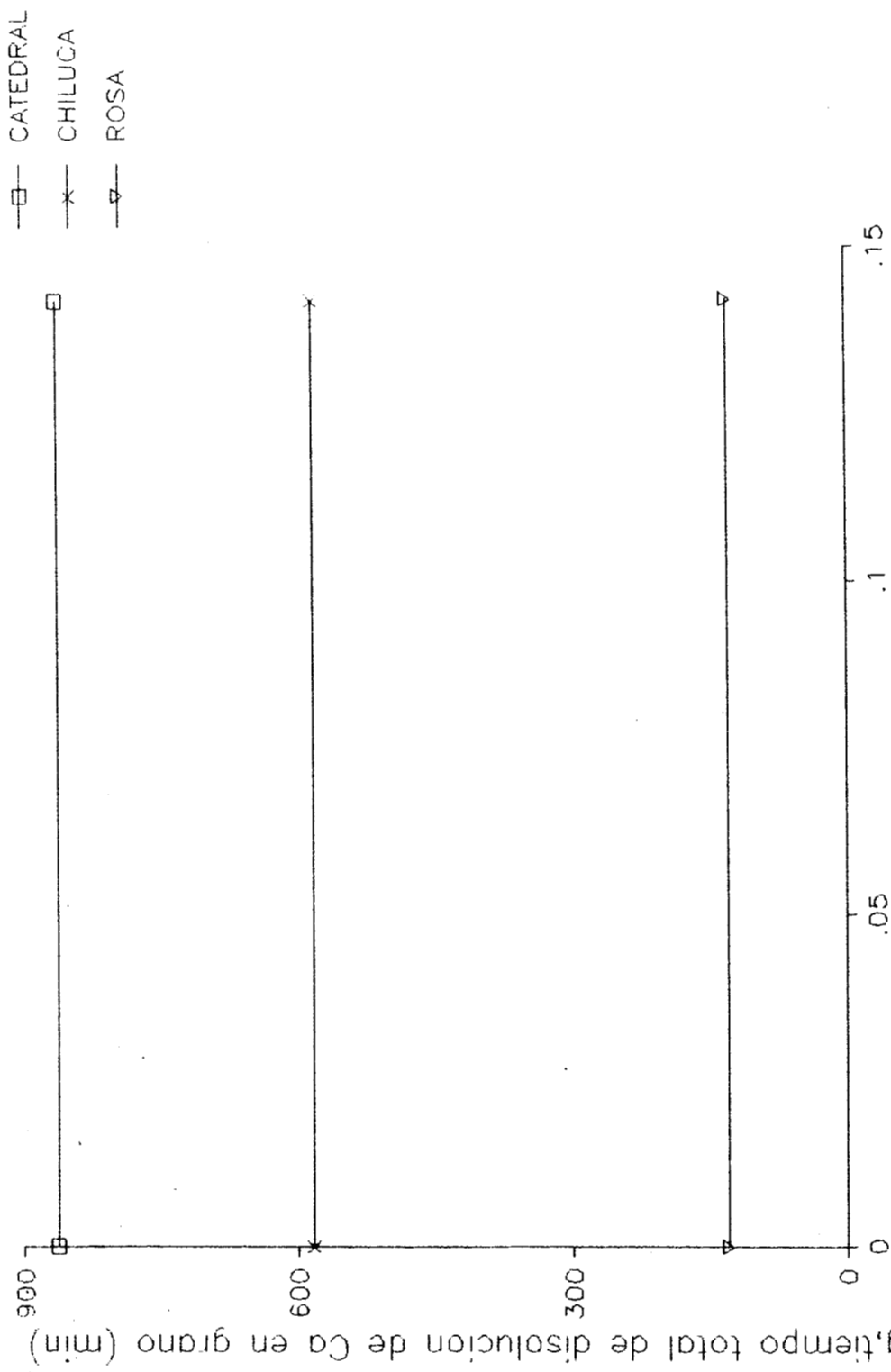


Fig. 6-k. Perfil de Conversión de Granos con respecto al Radio del Núcleo, en la Piedra de la Gárgola de Tepotzotlán.



R, radio de partícula en cm.

Fig. 6-1. Perfil del Tiempo Total de Disolución de Ca en el Grano, respecto al tamaño de Partícula de la Piedra.

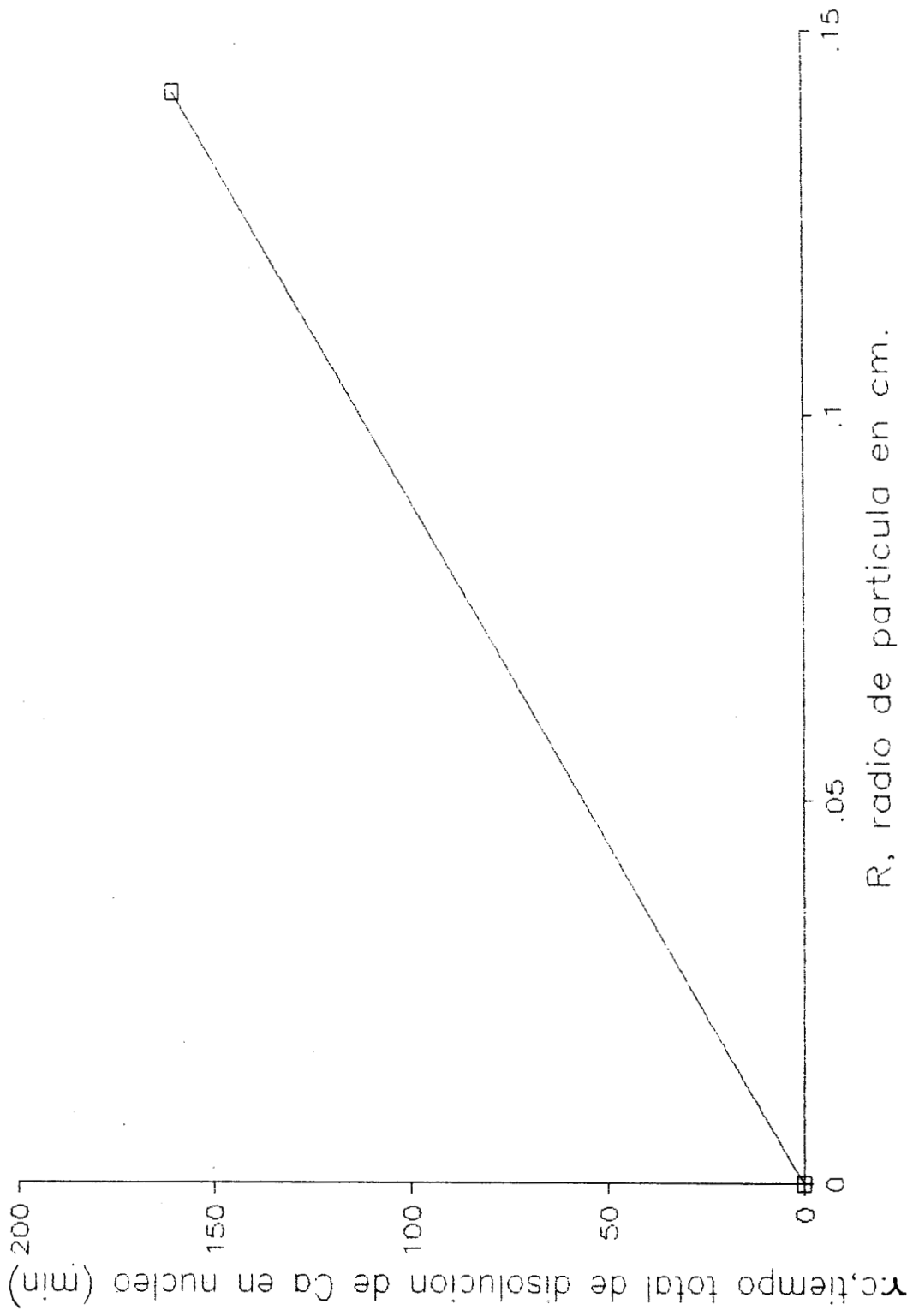


Fig. 6-m. Perfil del Tiempo de Disolución de Ca en el Núcleo, con respecto al Tamaño de Partícula de la Piedra de Remedios.

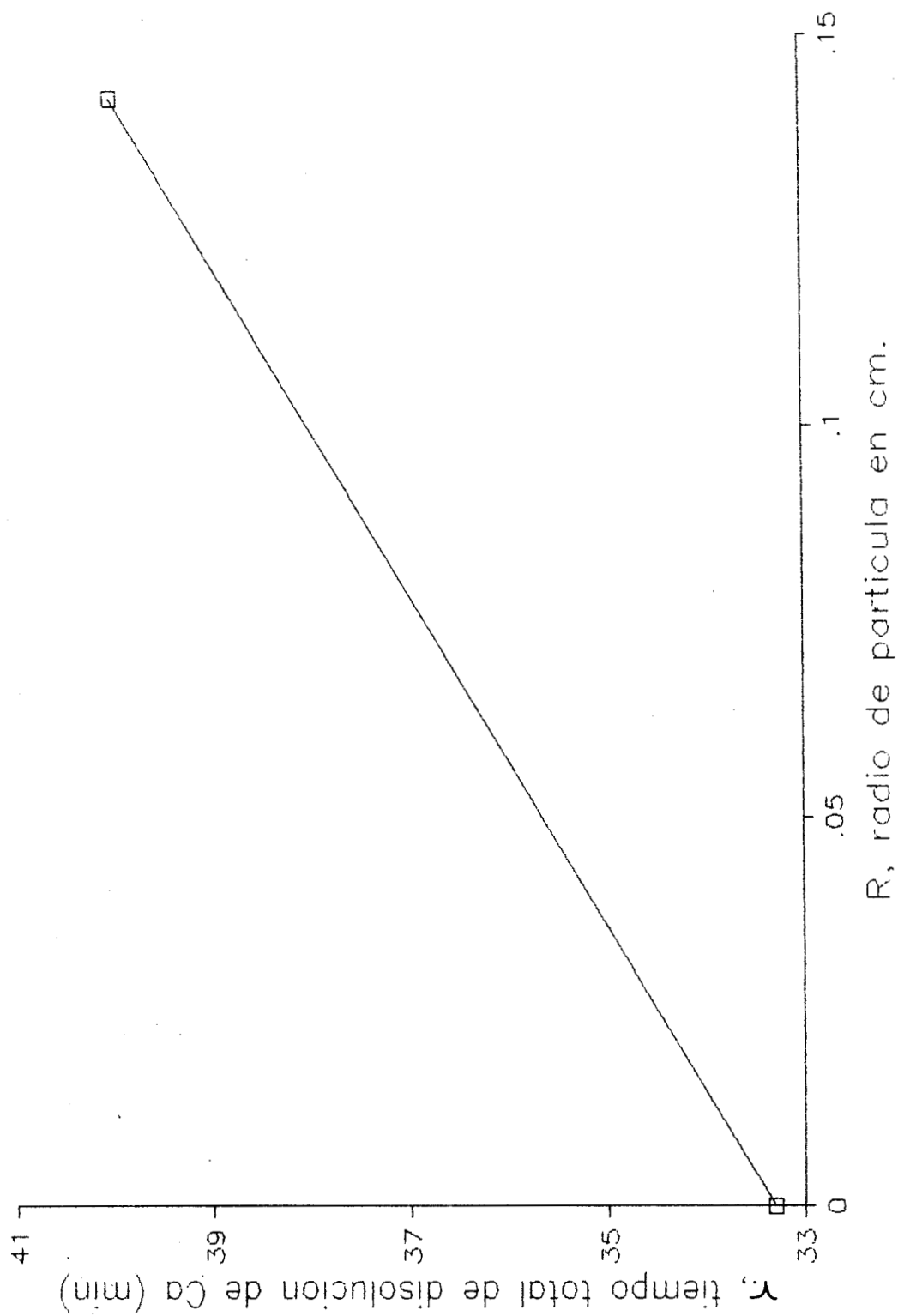


Fig. 6-n. Perfil del Tiempo de Disolución de Ca, con respecto al Tamaño de Partícula de la Piedra de la Gárgola.

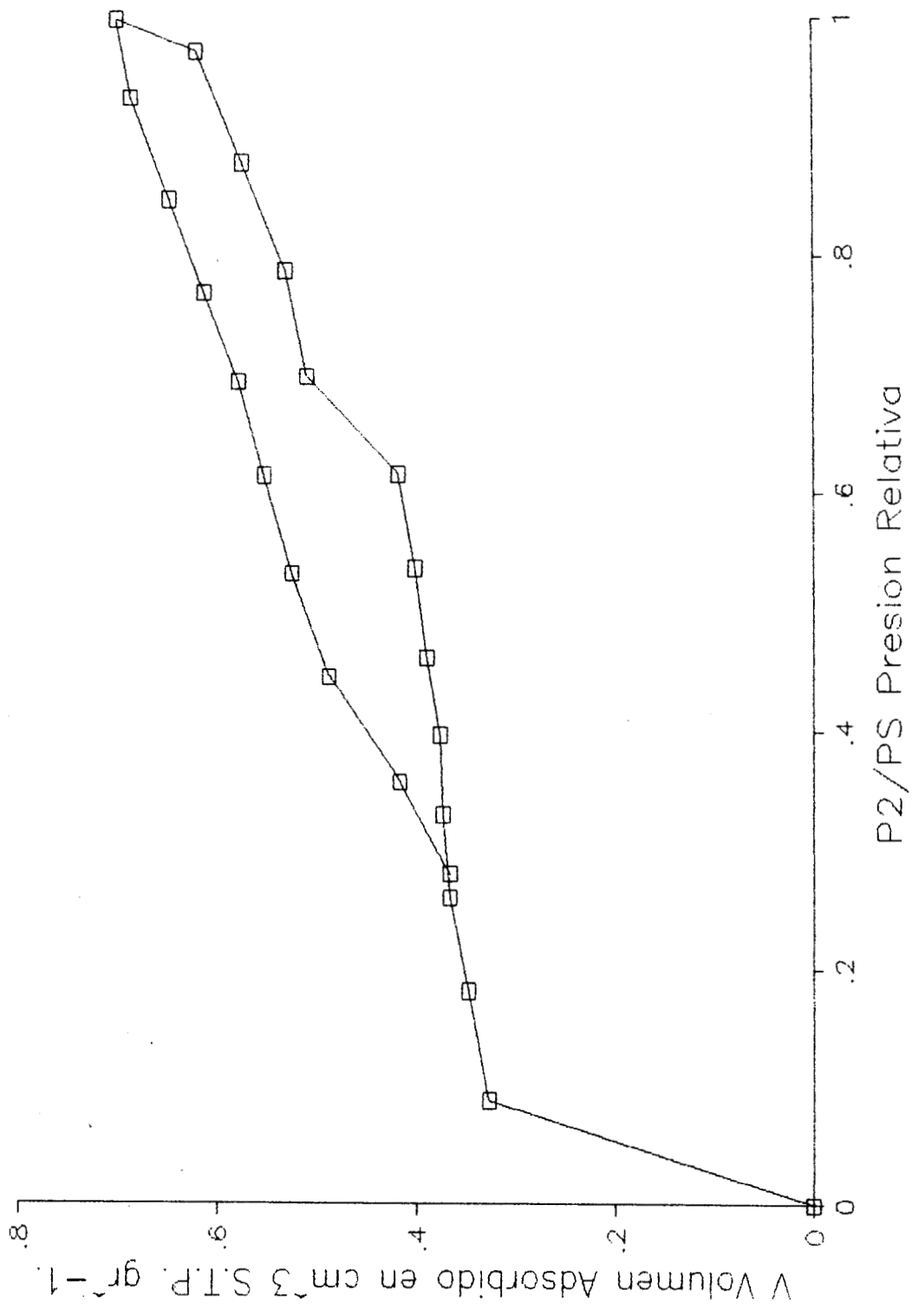


Fig. 7-a. Isoterma de Adsorción de la Piedra de la Catedral, empleando Argón como Adsorbato.

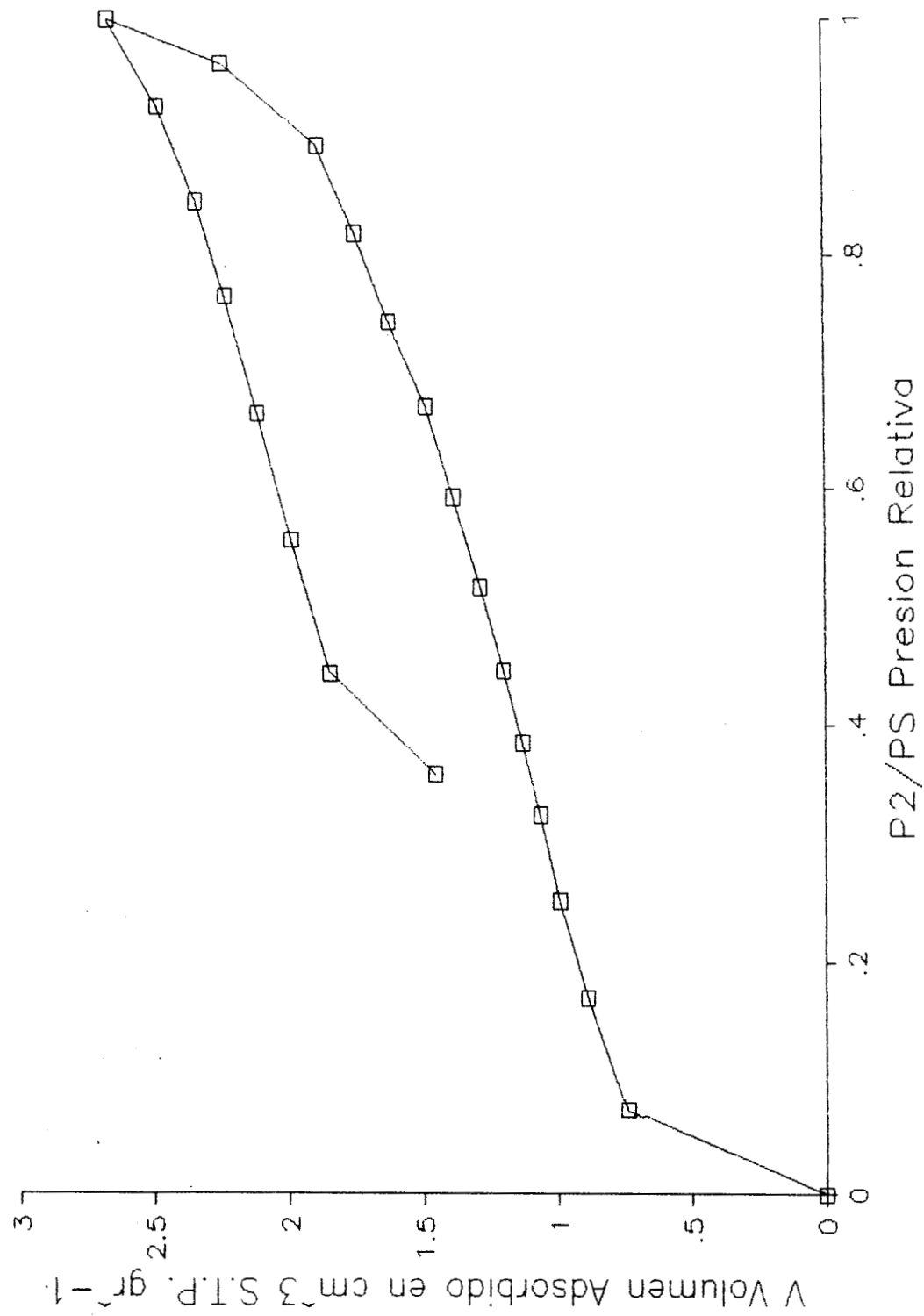


Fig. 7-b. Isotherma de Adsorción de la Piedra Chiluca Virgen, empleando Argón como Adsorbato.

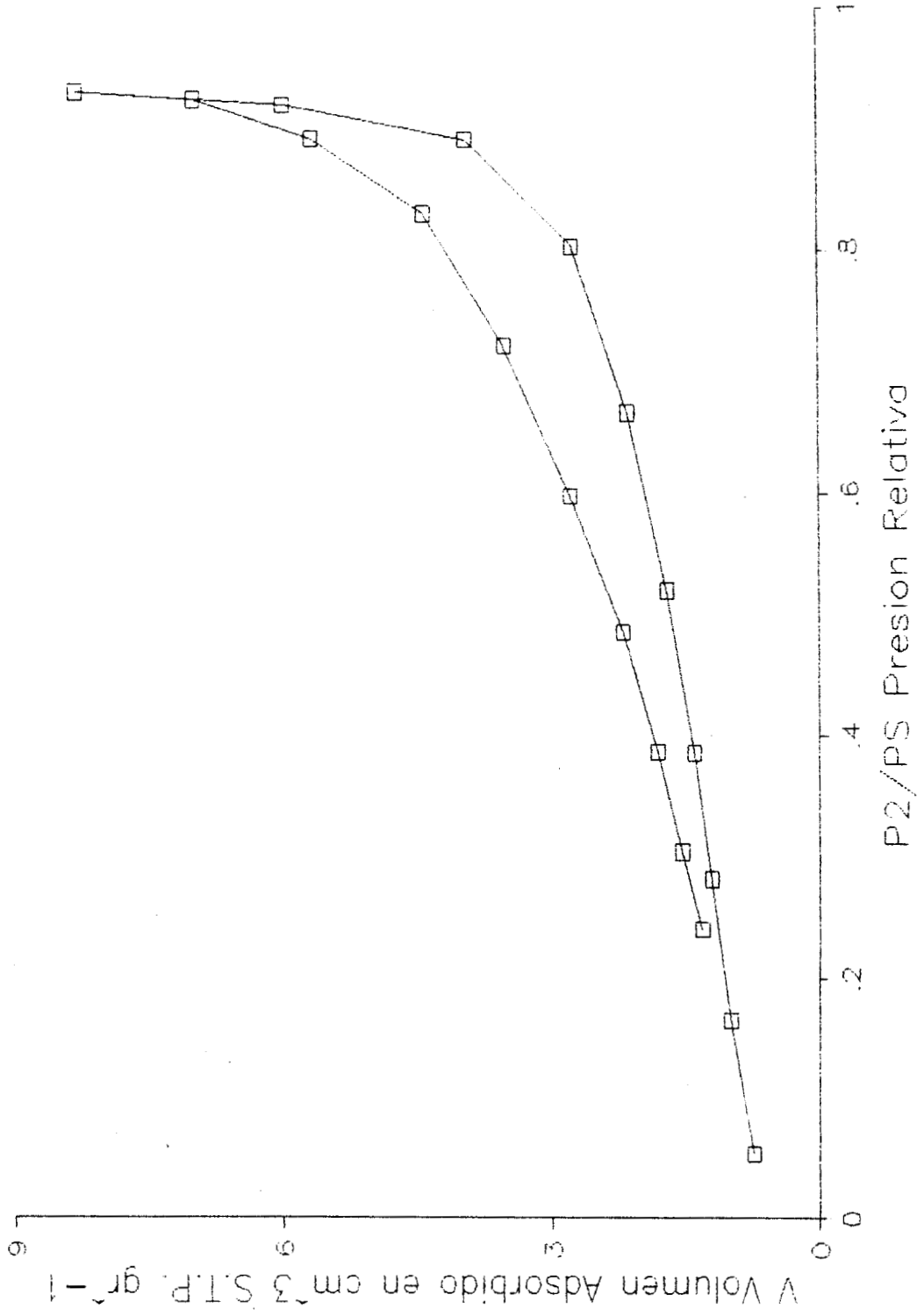


Fig. 7-c. Isotherma de Adsorción de la Piedra deteriorada de Tepetzotlán, empleando Argón como Adsorbato.

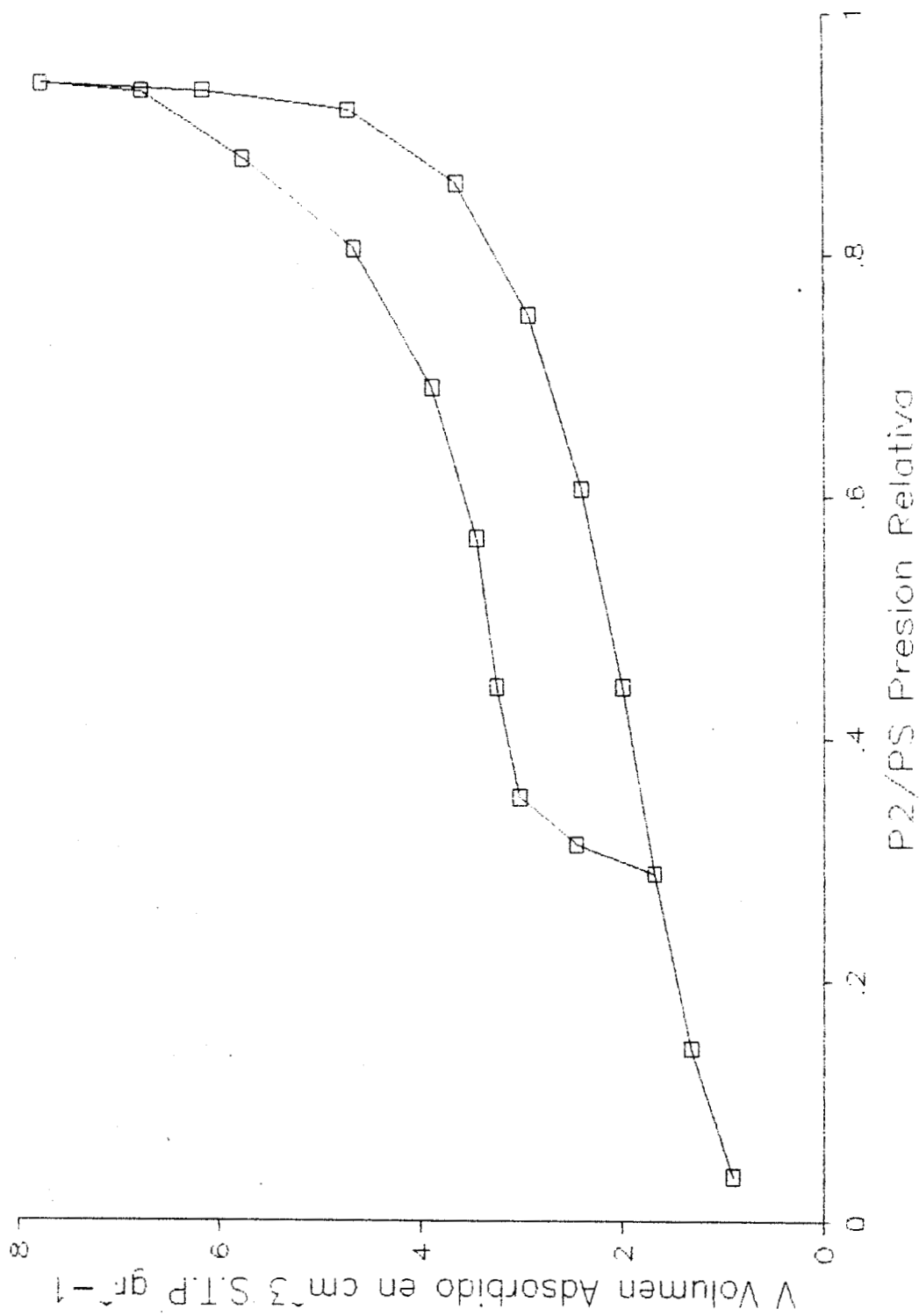


Fig. 7-d. Isoterma de Adsorción de la Piedra Remedios Virgen, empleando Argón como Adsorbato.

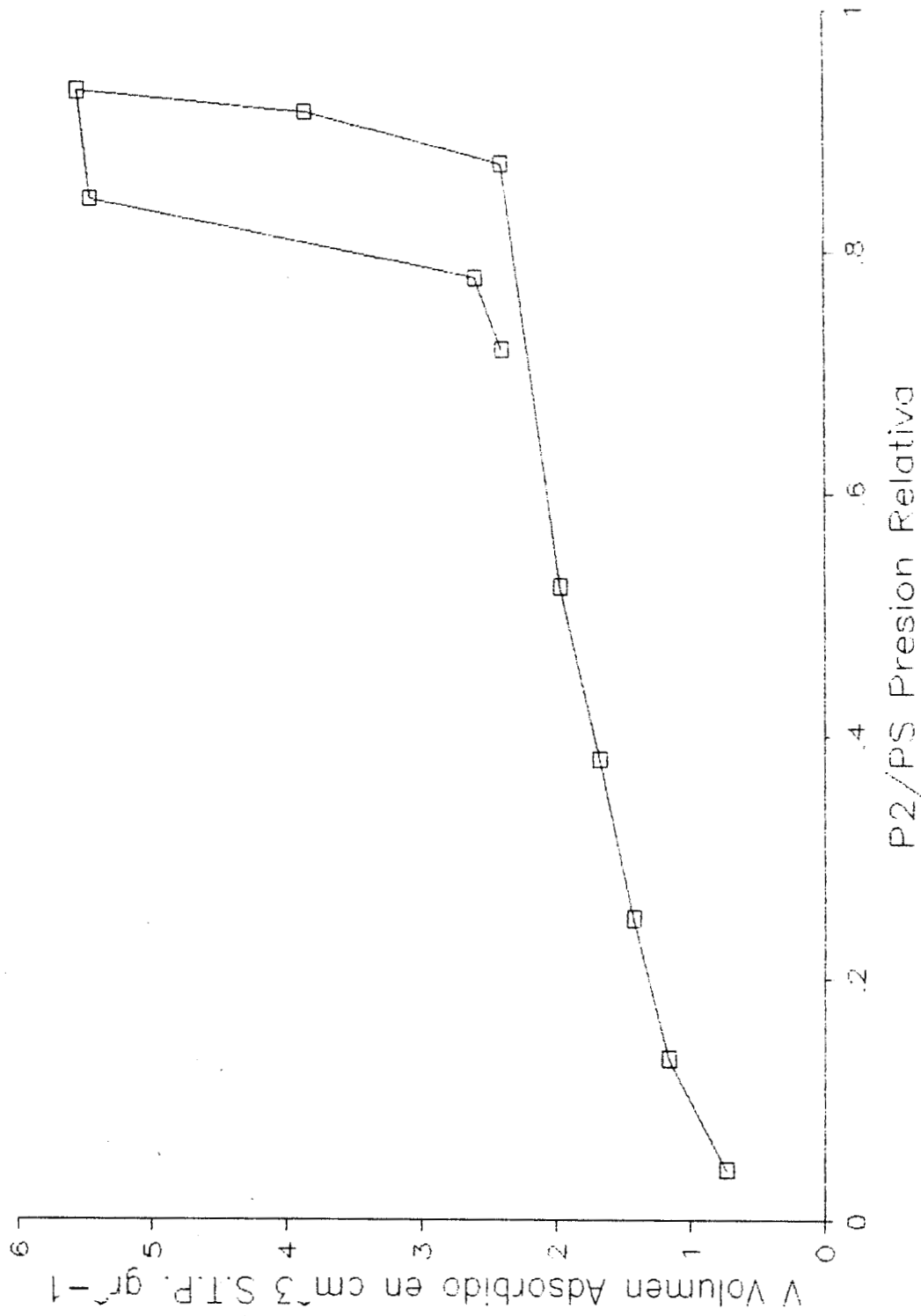


Fig. 7-e. Isotherma de Adsorción de la Piedra Gárgola de T., empleando Argón como Adsorbato.

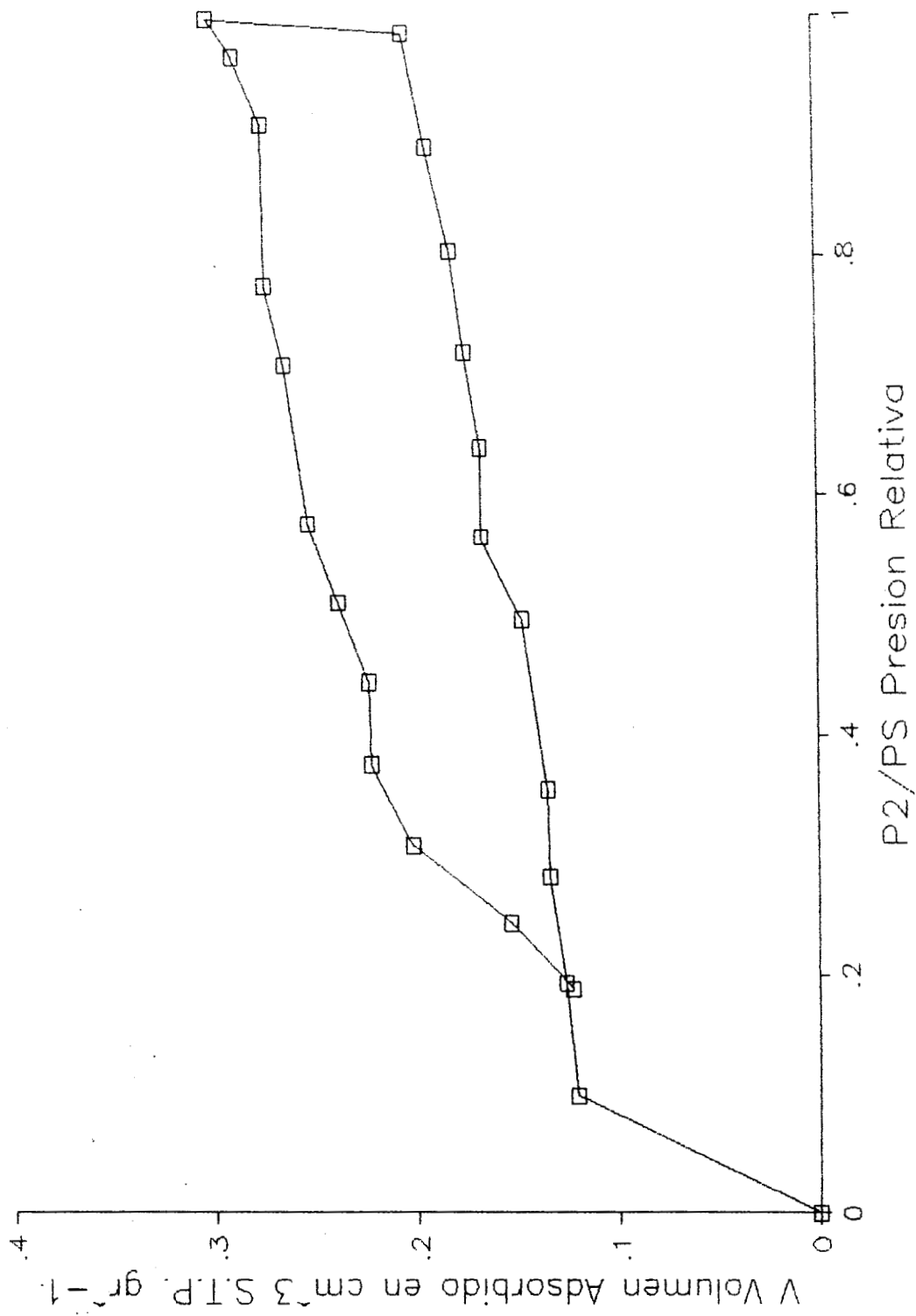


Fig. 7-f. Isotherma de Adsorción de la Piedra Rosa de Tepetzotlán, empleando Argón como Adsorbato.

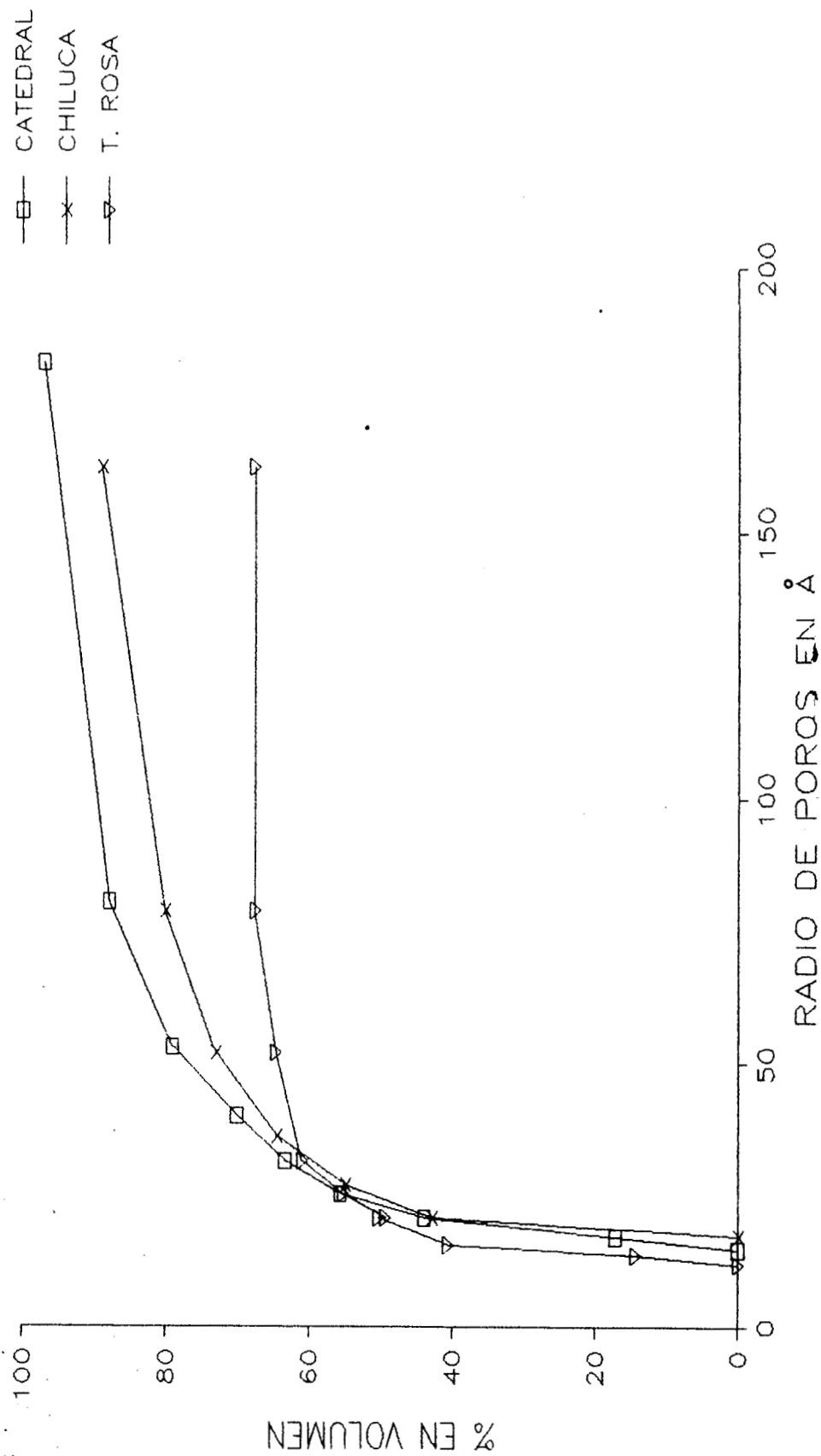


Fig. 8-a. Distribución de Radio de Mesoporos obtenida de Isothermas con Argón.

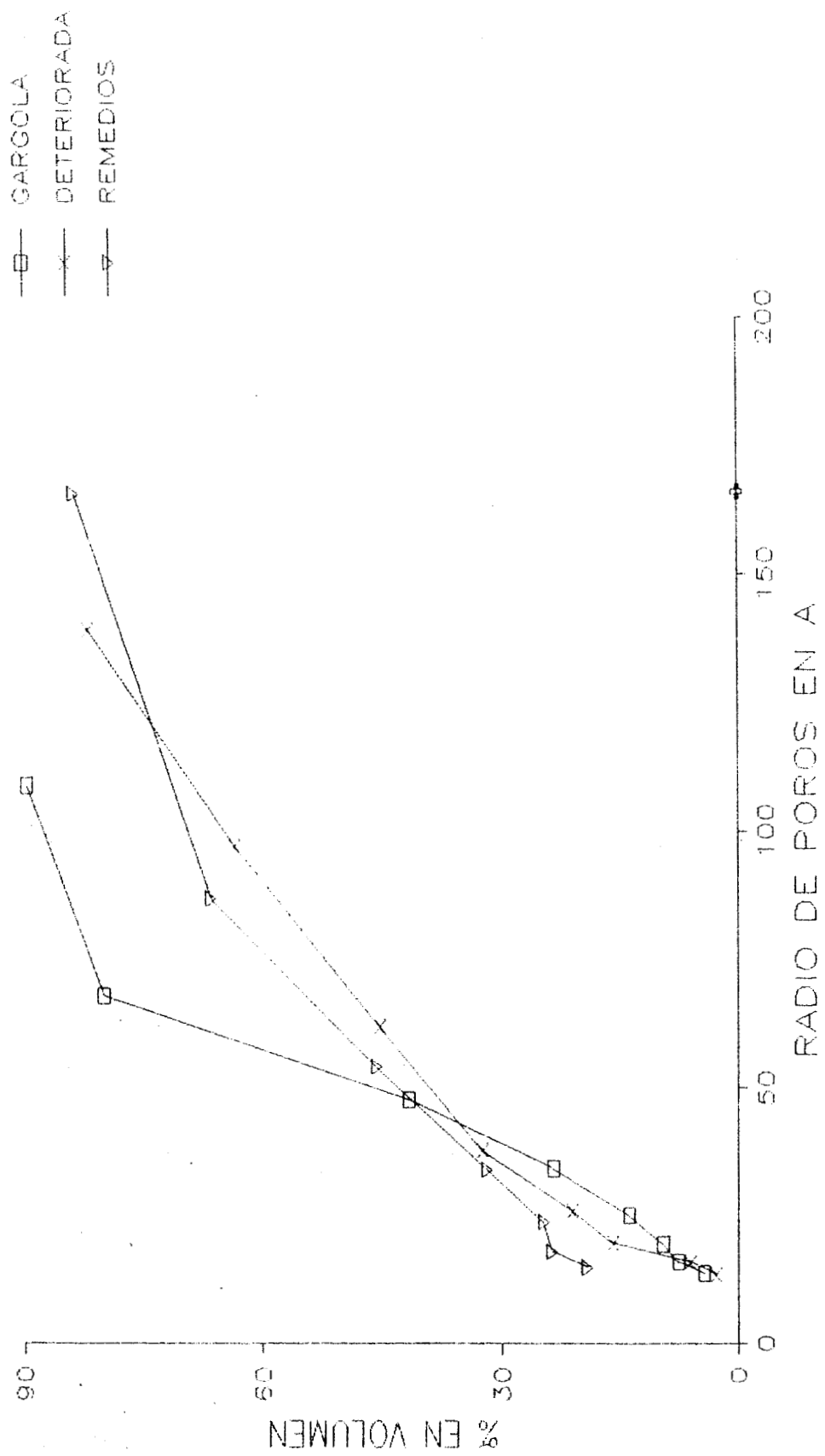


Fig. 8-b. Distribución de Radio de Mesoporos obtenida de Isotermas con Argón.

Y los datos de la isoterma de adsorción en el rango de presión relativa $0 < P/P_s < 0.33$ (Baiker, A., 1985) Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 12.

Algunas de estas muestras se sometieron a un tratamiento de corrosión acelerada, con una solución de ácido sulfúrico 0.1N, este tratamiento fue hecho en un recipiente de 1000ml. empleando una agitación de 275 rpm, para más detalles ver la prueba de disolución de calcio (capítulo 3). Después del tratamiento, las muestras fueron reducidas a un tamaño de entre 20 y 30 mallas para mediciones de adsorción-desorción en el sorptómetro BET, empleando argón como adsorbato. El área de superficie resultante es mostrada junto con la de la piedra sin tratar en la tabla 12.

4.8 Distribución de Tamaño de Macroporos.

Los resultados de distribución de radio de macroporos se observan en la figura 9. A partir de estos resultados, se obtienen las curvas de distribución de volumen de poros (Baiker, A., 1985) que se muestran en la figura 10 donde el radio de macroporos está dado por la siguiente ecuación.

$$r_p = -2\sigma \cdot \cos \theta / P$$

donde:

P=Presión, r_p =Radio de poros, θ =Angulo de contacto entre Hg. y sólido.

4.9 Composición Puntual por medio de Microsonda de Rayos X

Los resultados del análisis de composición puntual por Microsonda de Rayos X se muestran en la tabla 13.

El análisis por Microsonda de Rayos X permite conocer la composición puntual de las muestras de piedra. En este caso, se determinó la composición en la frontera y en el centro de granos seleccionados al azar.

4.10 Características Morfológicas.

Las características morfológicas se muestran en fotografías (figura 11) que fueron obtenidas por microscopio electrónico.

4.11 Cinética de Disolución de Piedra.

La figura 12 muestra los resultados obtenidos para la cinética de disolución de las diferentes piedras estudiadas.

4.12 Pruebas Fisicoquímicas en Consolidantes.

Tabla 12 Area de superficie BET por adsorción de Argón

Muestra	Sin tratar tratada H ₂ SO ₄	
	M ² /gr.	M ² /gr.
Chiluca	2.83	4.44
Catedral	0.91	6.88
Remedios	3.68	-
Gárgola de tepetzotlán	4.31	2.78
Deteriorada de Tepetzotlán	2.87	-
Rosa de Tepetzotlán	0.30	1.66

Tabla 13 Análisis de Microsonda por Rayos X

Muestra		Al	Si	Ca	K	Fe	Na
Chiluca	C	6.0	24.4	35.8	1.6	2.7	-
	F	5.5	31.4	31.1	1.5	4.6	-
Catedral	C	6.1	84.7	3.3	2.4	3.6	-
	F	8.2	80.4	3.7	3.5	4.2	-
Remedios	C	16.9	65.8	2.0	12.9	1.4	1.10
	F	17.2	65.6	1.9	12.9	1.3	1.13
Rosa	C	15.7	70.1	3.5	9.0	-	1.70
	F	17.8	68.7	2.6	8.4	-	2.70
Deteriorada	C	12.2	77.7	1.2	8.9	-	-
	F	12.9	78.6	-	9.1	-	-

C-Centro de grano F-Frontera de grano

—□— CHILUCA
 —x— CATEDRAL
 —▽— REMEDIOS

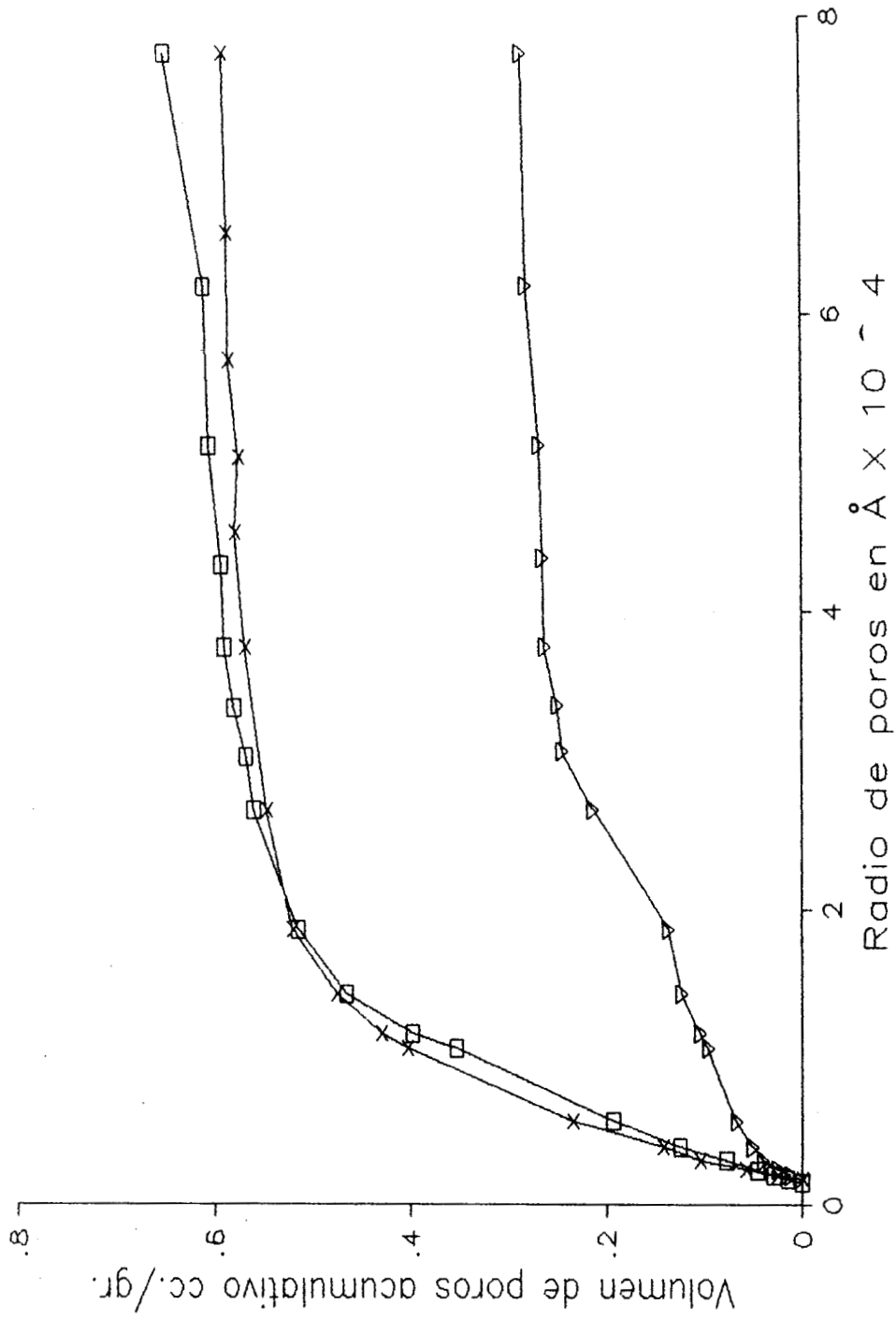


Fig. 9-a. Distribución de Radio de Macroporos obtenida con el Método de Penetración de Mercurio.

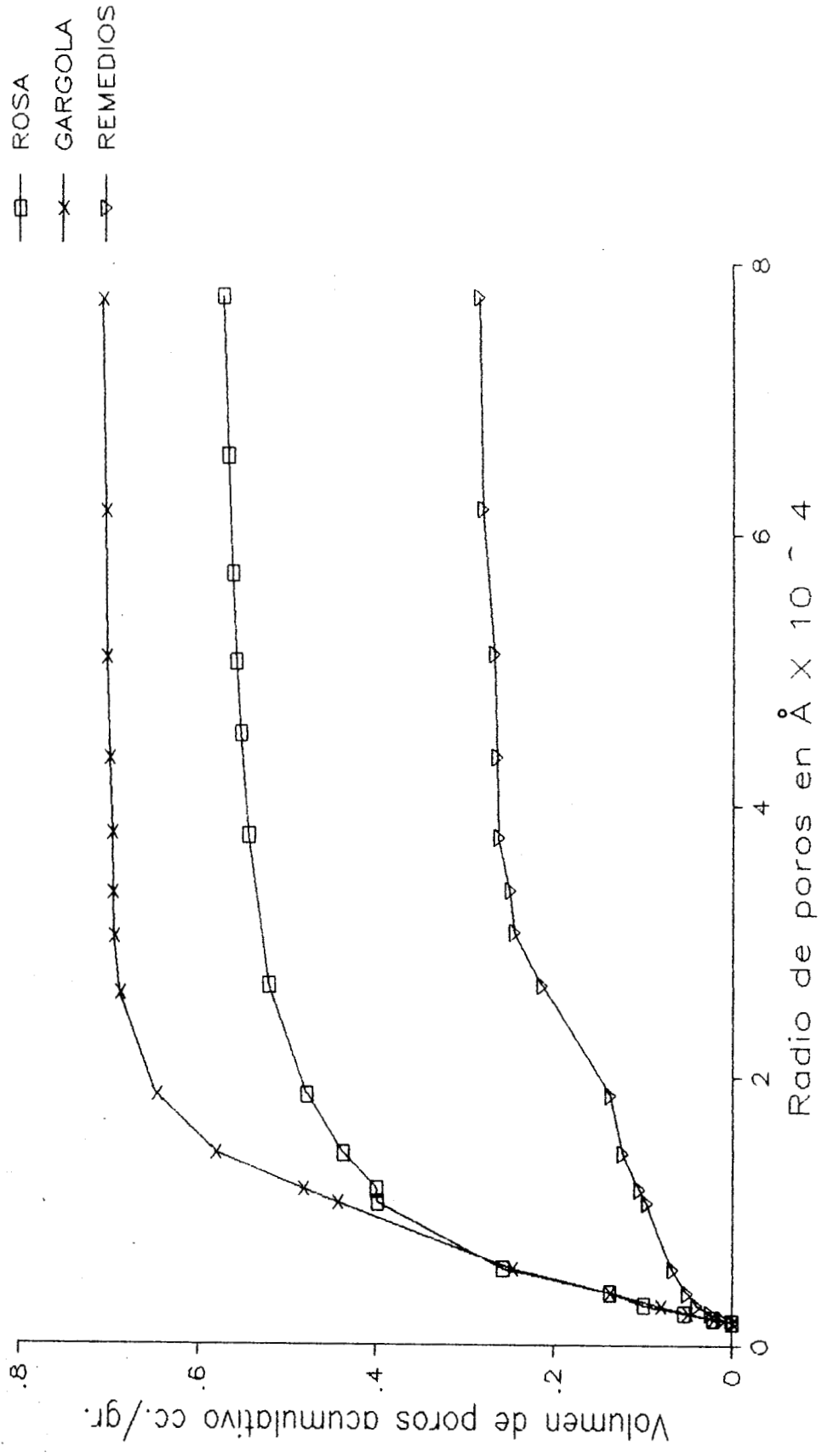


Fig. 9-b. Distribución de Radio de Macroporos obtenida con el método de Penetración de Mercurio.

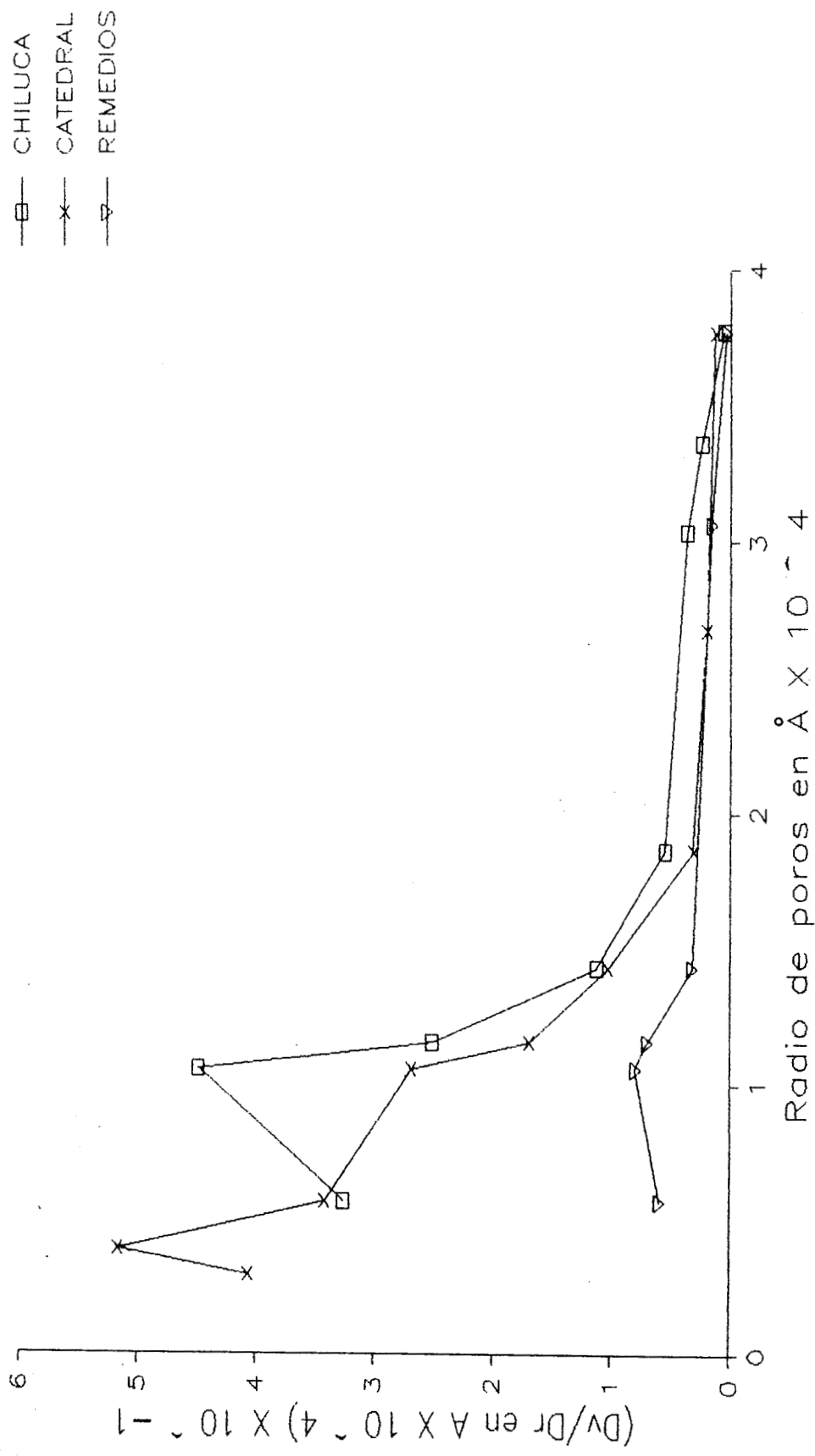


Fig.10-a. Curva de Distribución de Volumen de Macroporos.

—□— ROSA
 —x— GARGOLA
 —▽— REMEDIOS

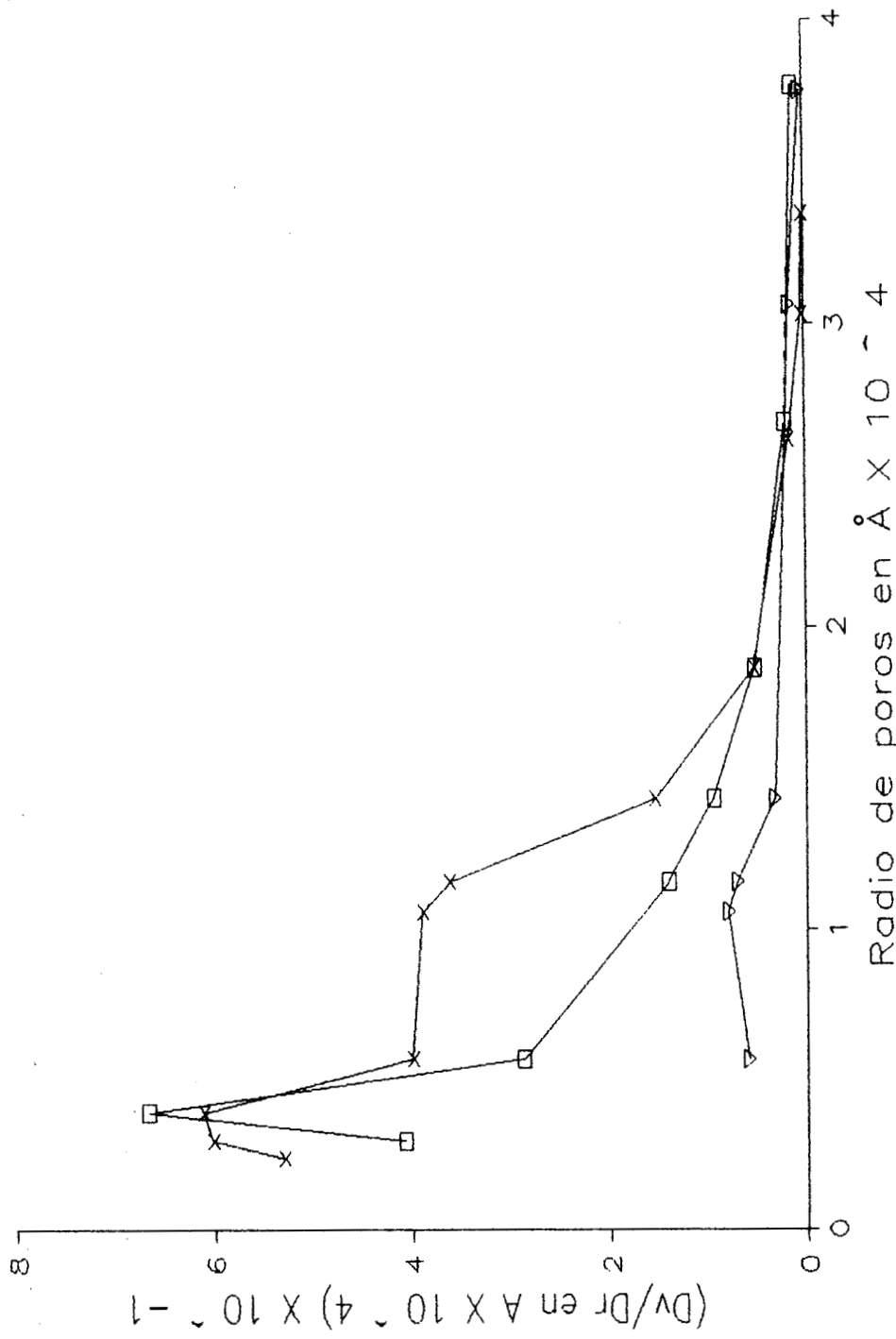


Fig.10-b. Curva de Distribución de Volumen de Macroporos.



Fig. 11-a. Gárgola de Fachada de Tepetzotlán con Adhesivo Blanco.

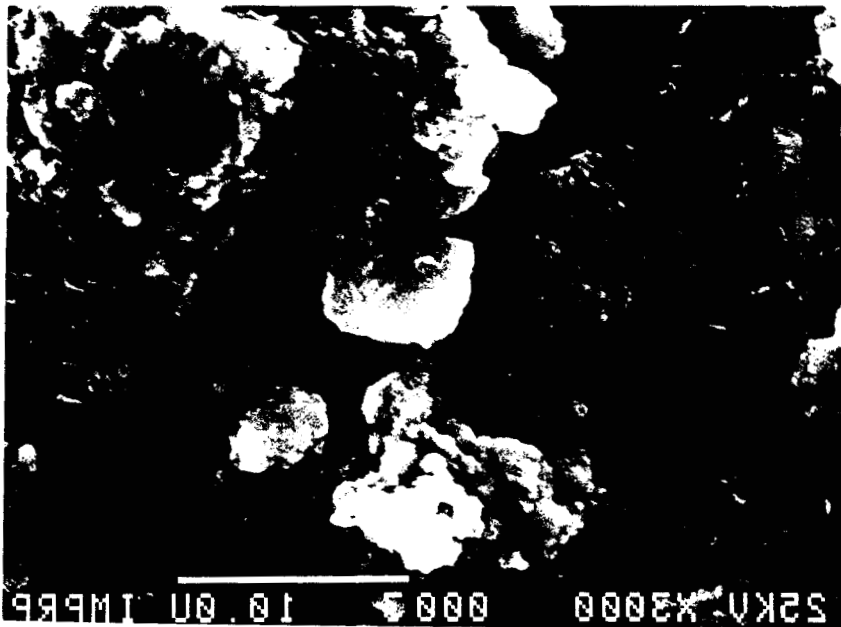


Fig. 11-b. Gárgola de Fachada de Tepetzotlán con Contaminante Negro.



Fig. 11-c. Piedra Rosa de Fachada de Tepotzotlán con Contaminante Negro.

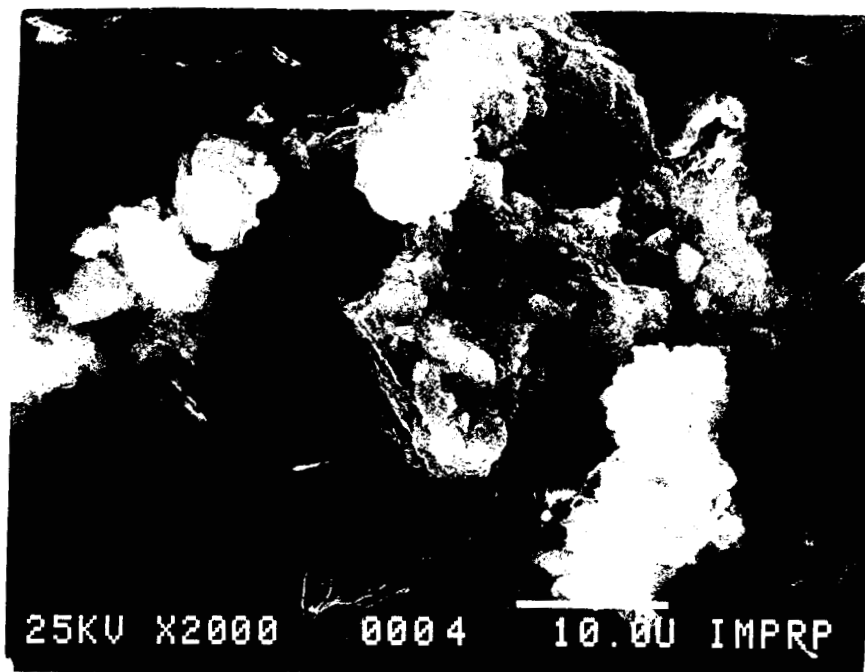


Fig. 11-d. Piedra Rosa de Tepotzotlán.

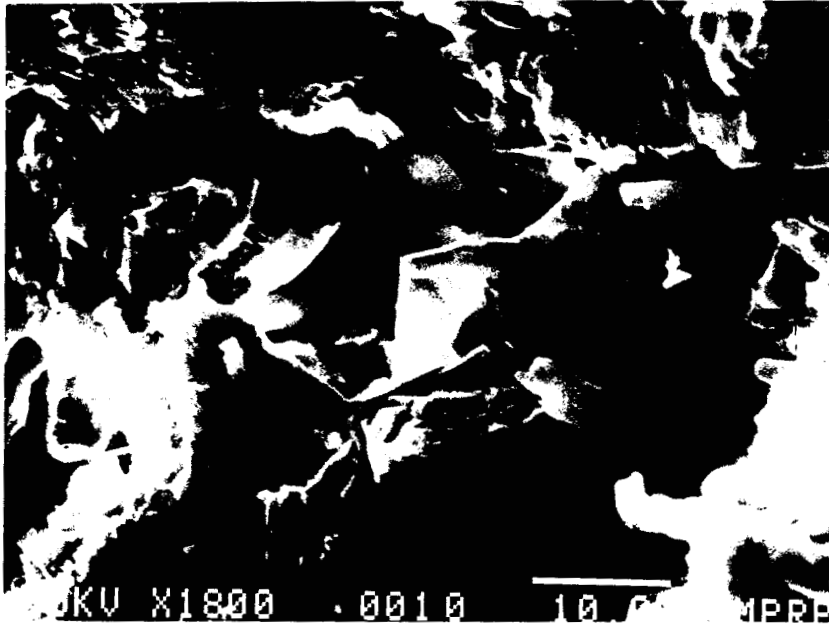


Fig. 11-e. Piedra Deteriorada de Fachada de Tepotzotlán.



Fig. 11-f. Piedra Remedios Virgen.



Fig. 11-g. Piedra de la Catedral con Contaminante Amarillo.

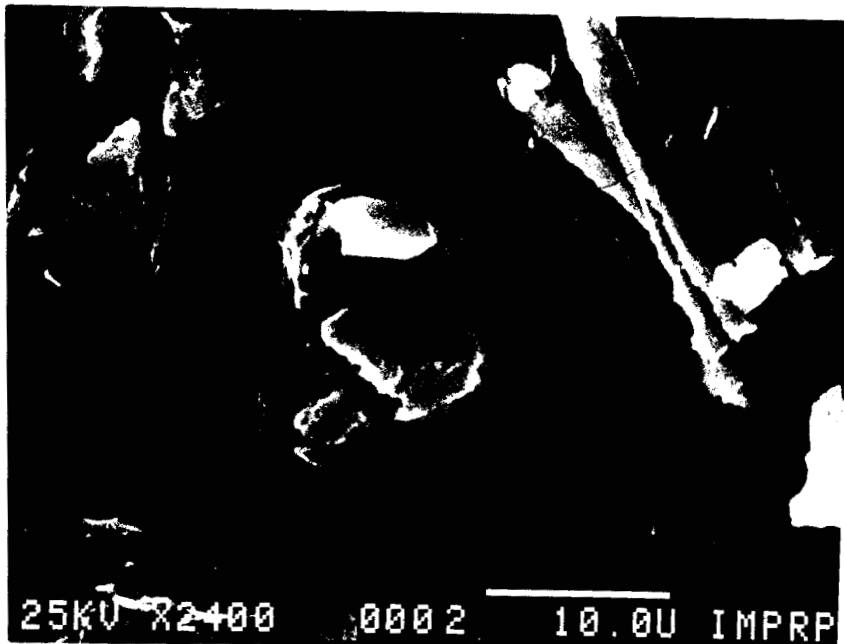


Fig. 11-h. Piedra de la Catedral.

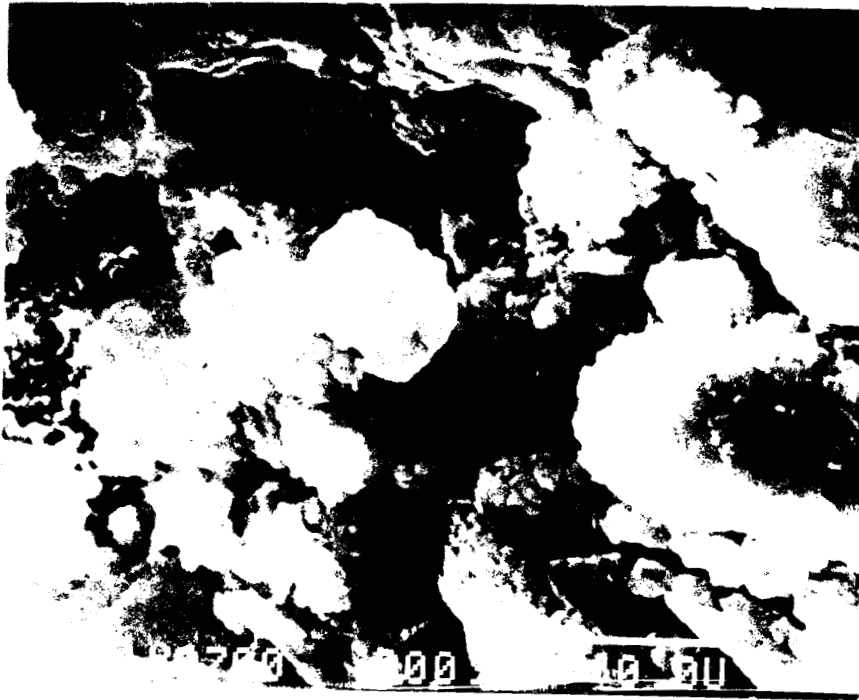


Fig. 11-i. Piedra Chiluca Virgen.

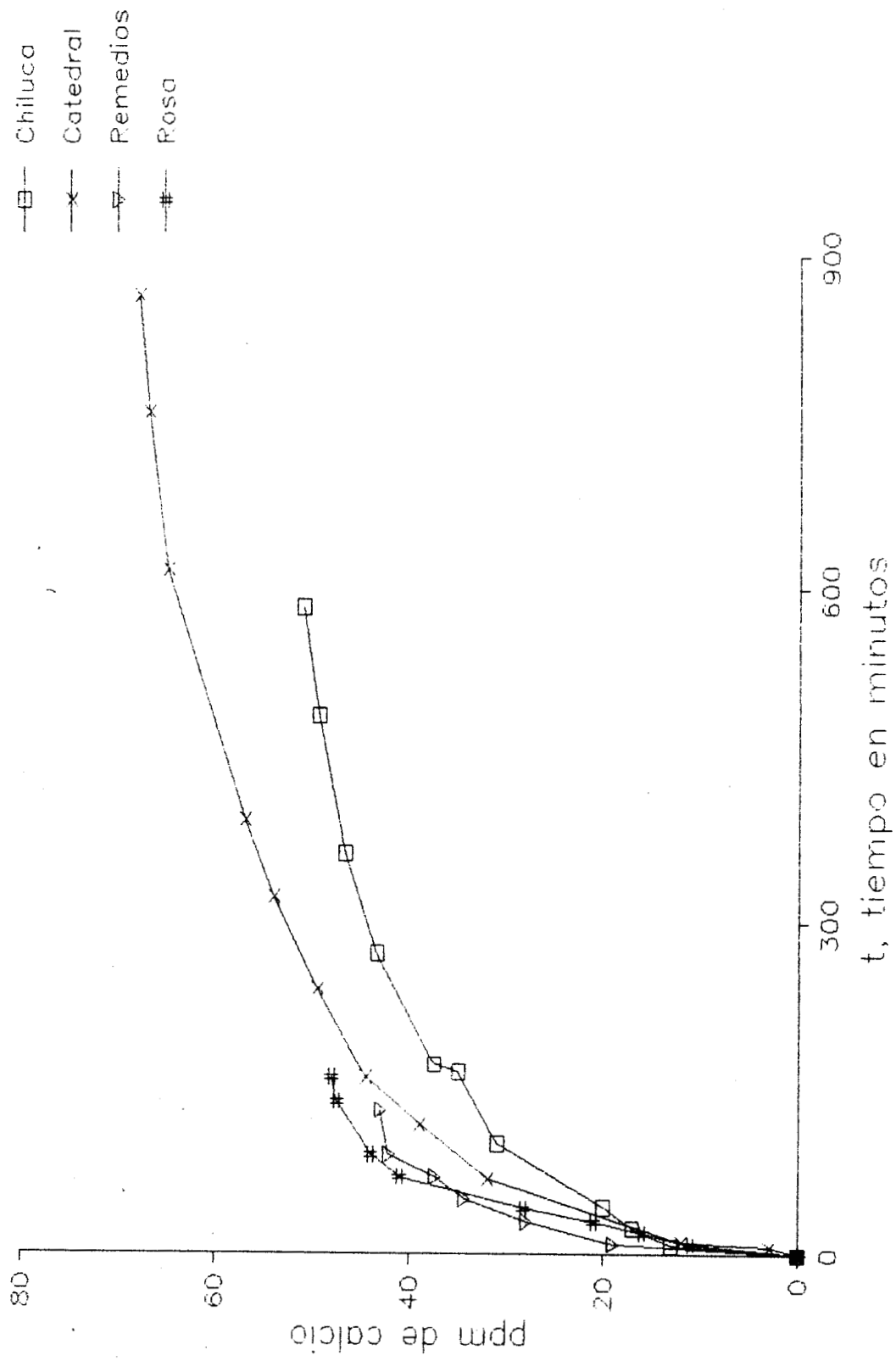


Fig. 12-a. Cinética de Disolución de Ca.

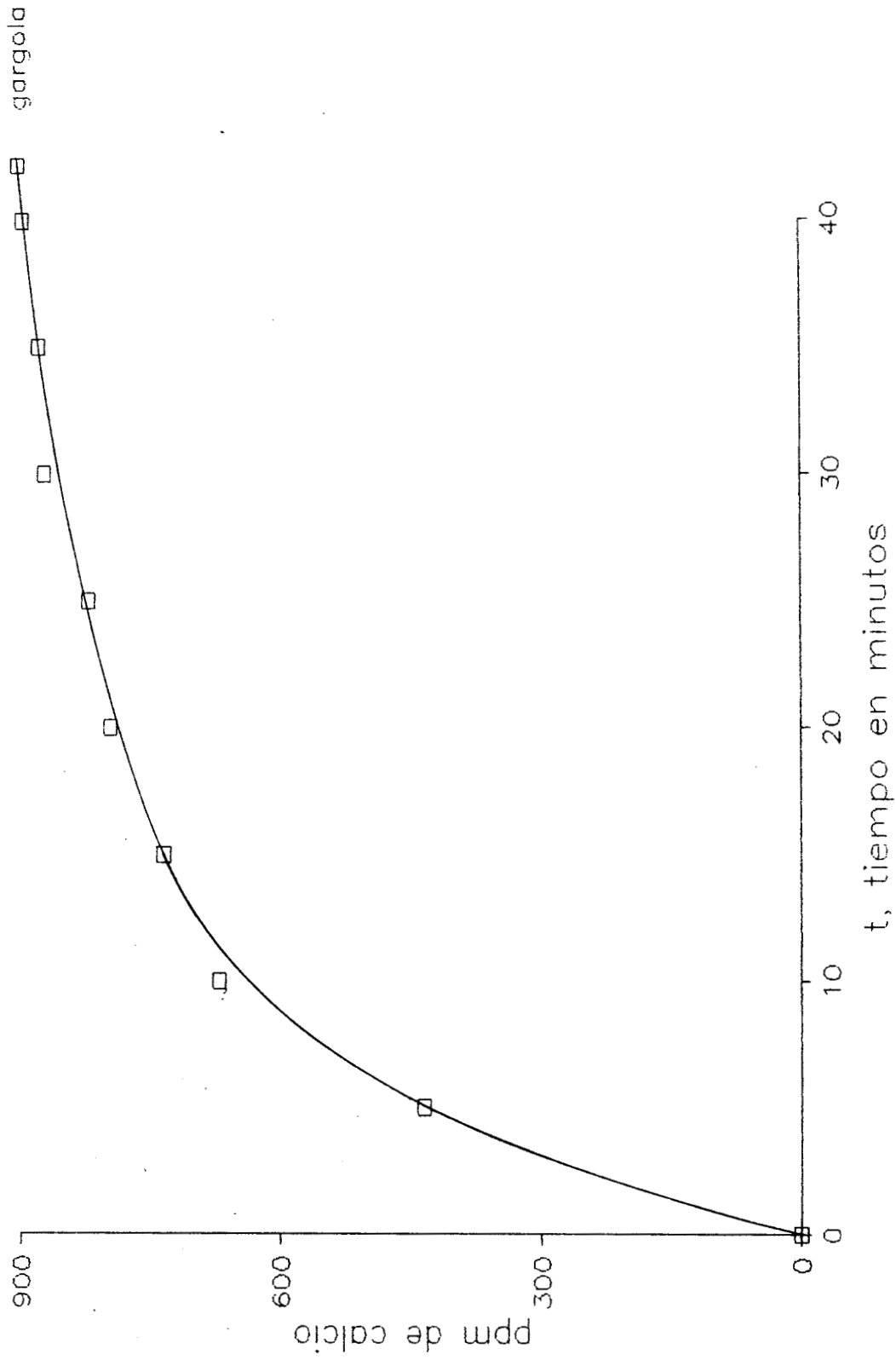


Fig. 12-b. Cinética de Disolución de Ca.

—□— Gargola

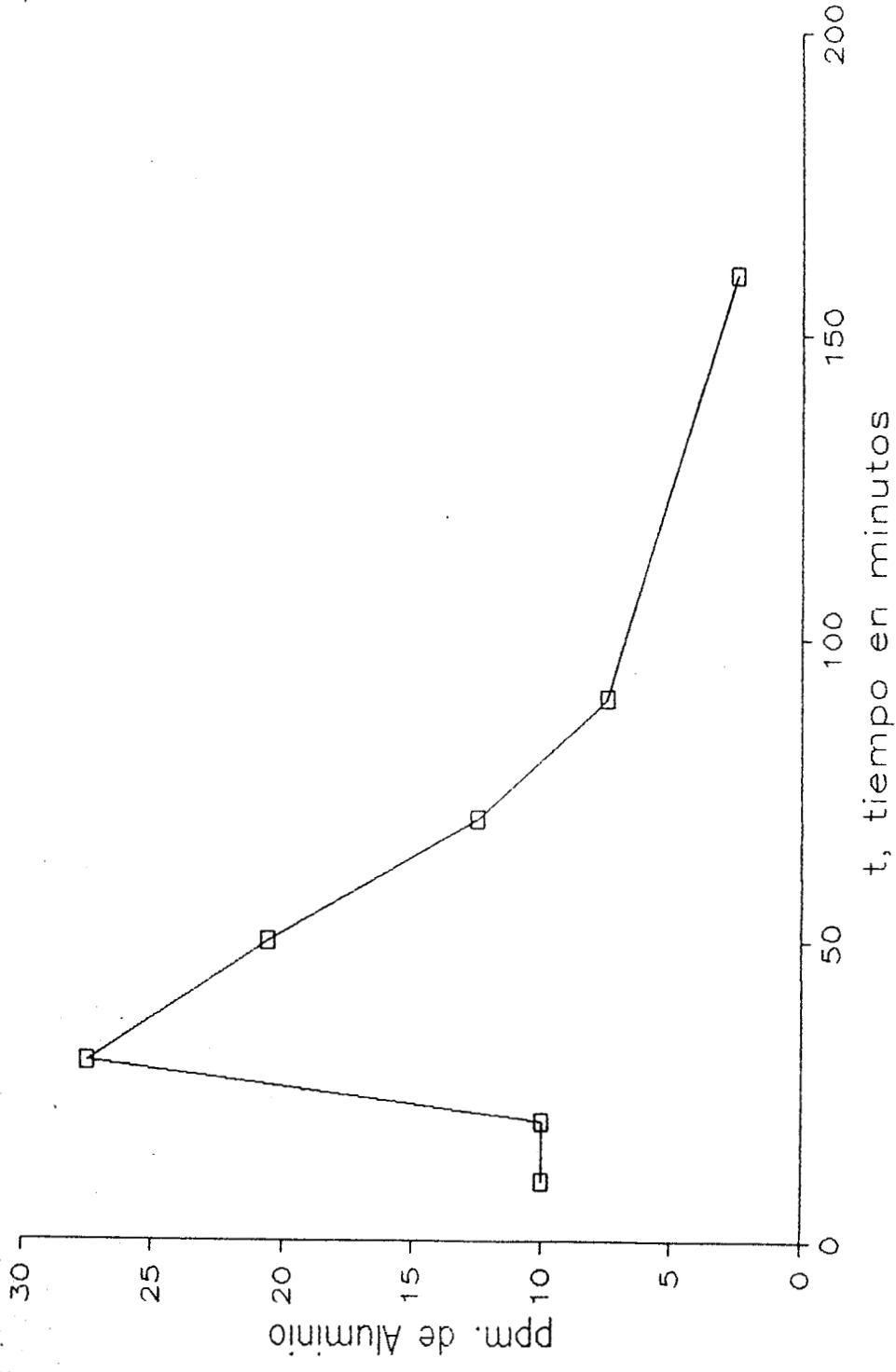


Fig. 12-c. Resultados de Disolución de Al.

Remedios
 Rosa
 Gargola

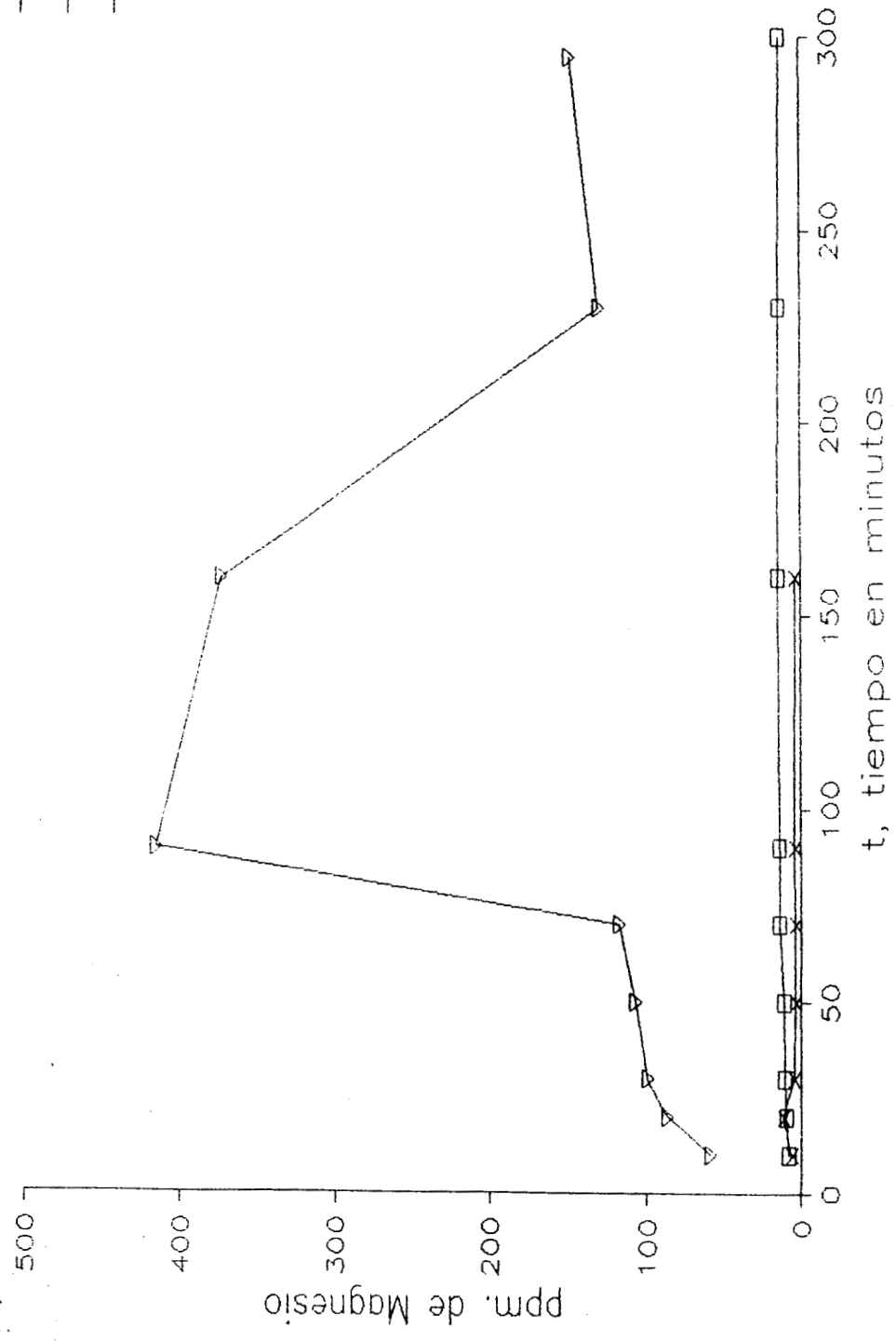


Fig. 12-d. Resultados de Disolución de Mg.

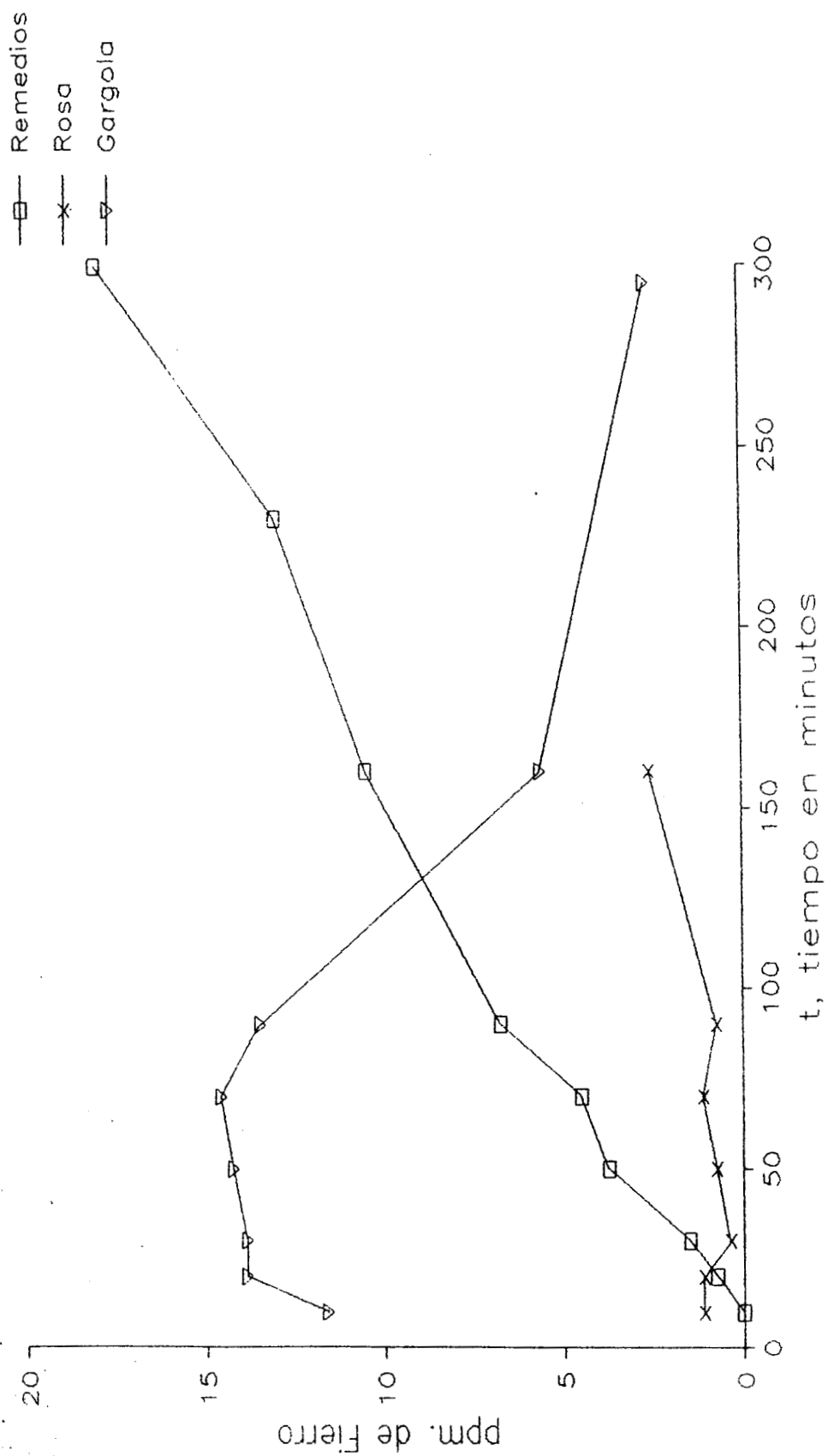


Fig. 12-e. Resultados de Disolución de Fe.

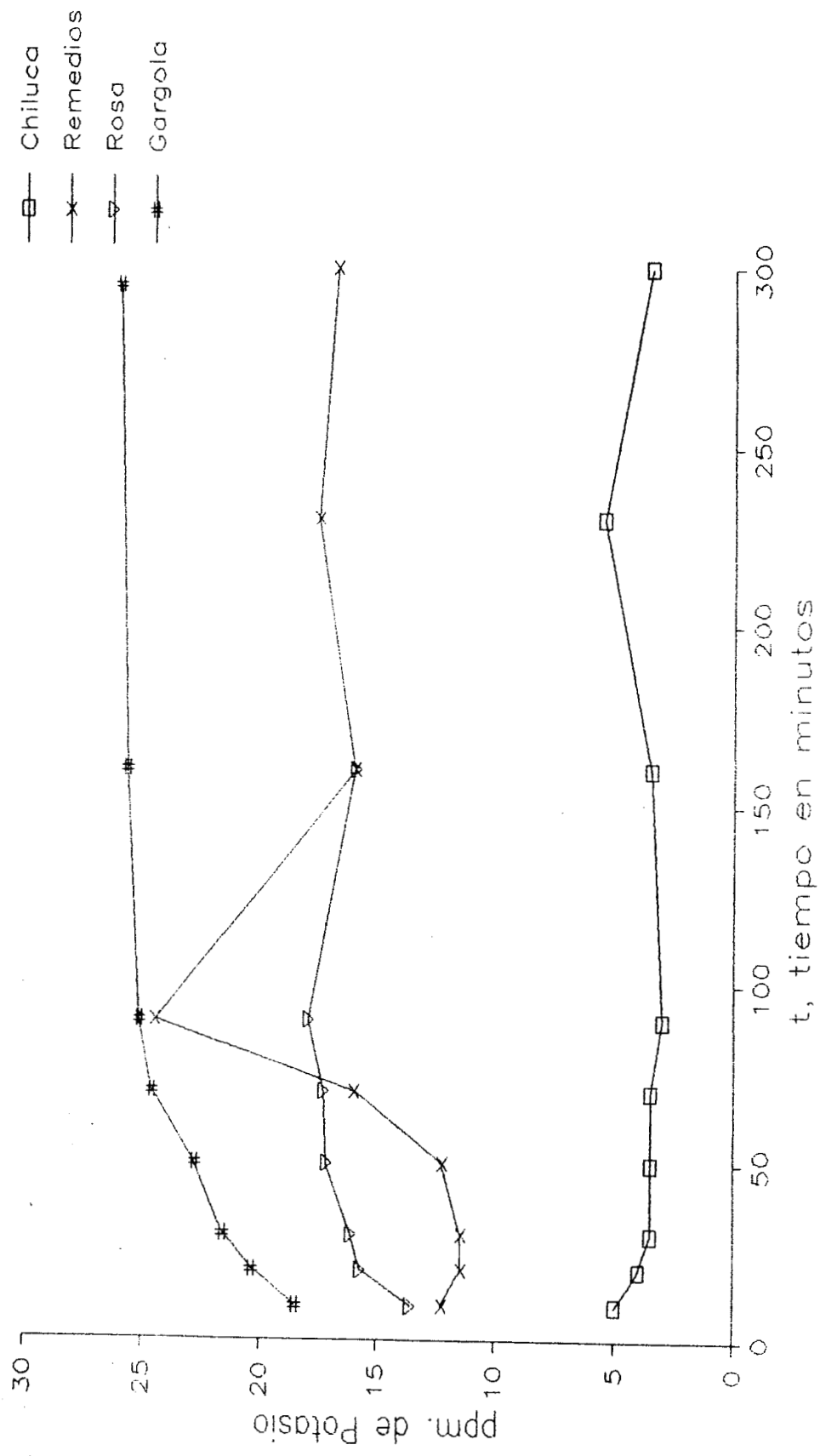


Fig. 12-f. Resultados de Disolución K.

Los resultados de las pruebas fisicoquímicas realizadas a los consolidantes se muestran en la tabla 14.

4.13 Estudio de Piedras Consolidadas.

4.131 % de Consolidante aceptado y cambio de color de la Piedra.

Los resultados del porcentaje de consolidante aceptado por la piedra, se muestran en la tabla 15. También se observó el cambio de color en la piedra consolidada seca y los resultados se muestran en la tabla 16.

4.132 Absorción de Agua y Densidad de Piedra Consolidada.

Los resultados de absorción de agua y densidad en la piedra consolidada se muestran en la tabla 17 y 18 respectivamente.

4.133 Penetración de Consolidante en la Piedra.

Los resultados de penetración de consolidante en la piedra se muestran en la tabla 19.

4.134 Desgaste físico de Piedra Consolidada.

Los resultados del desgaste físico de piedra consolidada se muestran en la figura 13. En esta figura se muestran también los resultados de piedras consolidadas e impermeabilizadas con W290L.

Para ver el comportamiento del desgaste de la piedra sin consolidar y consolidada se propusieron los modelos siguientes:

Recta, exponencial y polinomial. Se encontró que los resultados experimentales siguen el comportamiento de línea recta casi en su mayoría y solo algunos experimentos requieren para su representación del modelo exponencial y del polinomial, las constantes de los modelos para cada piedra tratada con diferentes consolidantes se dan en la tabla 20

4.135 Morfología de la piedra consolidada.

Tabla 14 Propiedades fisicoquímicas de consolidantes

Consolidantes	I.R.	Densidad gr./cm ³	Tensión superf. dynas/cm.	pH	Viscosidad cp	Aspecto
Paraloid, 5% en xylol	1.4965	0.8715	7.69	5	2.39	solución
Primal, 5% en agua	1.3365	0.9950	23.42	7	1.06	emulsion
Mowilith 50, 5% en xylol(86%) y etanol(14%)	1.4835	0.8703	10.24	5	4.77	emulsion
Mowiol, 5% en agua	1.3405	1.0034	29.53	6	12.16	solución
Mowiol, 3.% en agua	1.3375	1.0072	26.67	6	7.06	solución
Mowilith DM1H, 5% en agua	1.3370	1.0015	23.57	5	1.27	emulsion
Primal, 3% en agua	1.3345	1.0015	20.63	7	1.01	emulsion
Mowilith DM1H, 3% en agua	1.3355	1.0015	23.57	5.5	1.23	emulsion
OH solución de fabricantes	1.4500	0.9967	14.66	5	3.26	solución
Wacker W 290L solución de fabricantes	1.4190	1.0005	14.72	5	3.64	solución

Tabla 15 % de consolidante aceptado por la piedra.

Piedra	Mowilith DM1H	OH	Mowilith 50	Primal	Mowiol	Paraloid
Gárgola	0.3984	13.34	0.85	0.79	0.40	1.18
Remedios	0.1996	9.42	0.79	0.40	0.99	0.79
Rosa	0.4996	15.54	2.34	1.38	0.99	3.10
Chiluca	0.5964	7.75	1.00	0.80	0.40	0.99
Catedral	0.7936	7.40	1.60	0.90	1.57	1.00
Deteriorada	2.0000	14.80	1.50	1.54	0.40	1.40

Tabla 16 Efecto de cambio de color en la piedra

Piedra	Mowilith DM1H	OH	Mowilith 50	Primal	Mowiol	Paraloid
Chiluca	N	O	OL	N	N	OL
Remedios	N	O	A	N	N	OL
Gárgola	N	O	N	N	N	OL
Rosa	N	OL	OL	N	N	OL
Catedral	N	O	A	N	O	A
Deteriorated	N	O	A	N	OL	OL

N:no cambia; O:Obscurece OL:Obscurece ligeramente A amarilla

Tabla 17 Absorción de agua (gr/5gr) de muestra

Piedra	Mowilith DM1H	Mowiol	OH	Mowilith 50	Paraloid	Primal
Gárgola	1.11	1.16	1.30	1.10	1.65	1.14
Remedios	0.95	0.61	0.45	0.35	0.47	0.73
Rosa	1.88	1.79	1.50	1.05	1.53	1.43
Chiluca	0.49	0.77	0.55	0.20	1.07	0.68
Catedral	0.22	0.47	0.55	0.30	0.52	0.63
Deteriorada	0.96	1.05	1.00	0.98	0.93	1.68

Tabla 18 Densidad de piedra consolidada gr./cm³

Piedra	Mowilith DM1H	Mowiol	OH	Mowilith 50	Paraloid	Primal Sin tratar
Gárgola	1.7514	1.9312	1.6925	1.8159	1.7657	1.6263 1.4689
Remedios	1.9866	2.0214	1.9566	1.9965	1.9000	1.8750 1.5554
Rosa	1.9250	1.7538	1.7871	1.8125	1.7530	1.7105 1.6301
Chiluca	2.7600	2.3080	2.1321	2.6000	2.7818	2.8600 2.2353
Catedral	2.6600	2.7700	1.7766	2.3960	1.8400	2.2600 2.3022
Deteriorada	1.8937	1.5973	1.7371	1.7314	1.5789	1.6085 1.4193

Tabla 19 Penetración de consolidantes en cubos de 2cm.

Piedra	Mowilith DM1H	Mowiol	OH	Mowilith 50	Paraloid	Primal
Gárgola	0.90	0.70	0.40	0.25	0.30	1.000
Chiluca	0.10	0.05	0.20	0.17	0.20	0.005
Catedral	0.30	0.30	0.25	0.20	0.30	0.200
Remedios	0.70	0.15	0.50	0.35	0.40	0.600
Deteriorada	0.10	0.20	1.20	0.49	0.80	0.500
Rosa	1.20	1.00	2.00	1.80	1.40	1.750

	CHILUCA		REMEDIOS		ROSA		DETERIORADA		GARGOLA		CATEDRAL	
	aX10 ⁺⁴	b	aX10 ⁺⁴	b	aX10 ⁺⁴	b	aX10 ⁺⁴	b	aX10 ⁺⁴	b	aX10 ⁺⁴	b
Sin Consolidante	-9.956	3.9797	-29.82	3.9521	-39.730	3.9825	142.06	3.5034	-68.133	3.946		
Mowilith 50	-2.9451	4.0034			-11.23	3.9905	-38.879	4.0462	-23.58	4.0069	-5.3415	2.9561
Mowilith 50 tratado con H ₂ SO ₄	-2.8152	4.002572			-7.912	4.0099	-13.89	3.9974	-9.0937	3.990572	-2.3225	4.0051
Mowilith 50 y 296L			-8.973	4.0026							-1.077	4.002572
MOWILITH 50 y 296L tratado con H ₂ SO ₄			-8.973	4.0026								
OH	6.4175	3.9755	7.626	4.0017	-15.54	3.9965	-60.043	2.9953	-9.9561	4.0030		
OH tratada con H ₂ SO ₄												
OH y 296L	-1.055	4.0025	-1.4067	4.0045								

TABLA 20. Tabla de Constantes Comparadas en los Modelos de Desgaste Físico de la Piedra.
(Continuación)

	CHILUCA		REMEDIOS		ROSA		DETERIORADA		GARGOLA		CATEDRAL	
	$\times 10^{-4}$	b	$\times 10^{-4}$	b	$\times 10^{-4}$	b	$\times 10^{-4}$	b	$\times 10^{-4}$	b	$\times 10^{-4}$	b
MOVIOL tratado con H ₂ SO ₄			-1.4067	4.0045								
Paraleid			-10.43	3.6054	-19.516	3.9940			-55.500	3.974	-6.1173	3.9988
Paraleid tratada con H ₂ SO ₄	-4.044	3.9991	-6.967	4.0021								
Primal	-5.604	4.0028	-14.04	4.0077	-27.23	3.9846	-63.800	3.9697	-26.022	4.00857	-18.977	3.9979
Primal tratada con H ₂ SO ₄			-14.04	4.0077								
MOVIOL	-7.1648	3.998	-9.516	4.0097	-18.850	3.9965			-35.589	3.9703	-10.04	3.9917
MOVIOL tratado con H ₂ SO ₄			-11.258	3.9974								
Mosilith D-III	-6.791	4.0077	-17.758	3.9925	-23.161	4.0048	-60.857	4.002	-37.682	4.0042	-12.274	3.9874

Continuación de la Tabla 20.

Constantes Empleadas en el Modelo
Exponencial de Desgaste Físico de la Piedra

Catedral OII	Pendiente -2.2013×10^{-4} Intersección 1.379812
Chiluca Paraloid	Pendiente -1.018009×10^{-4} Intersección 1.386094

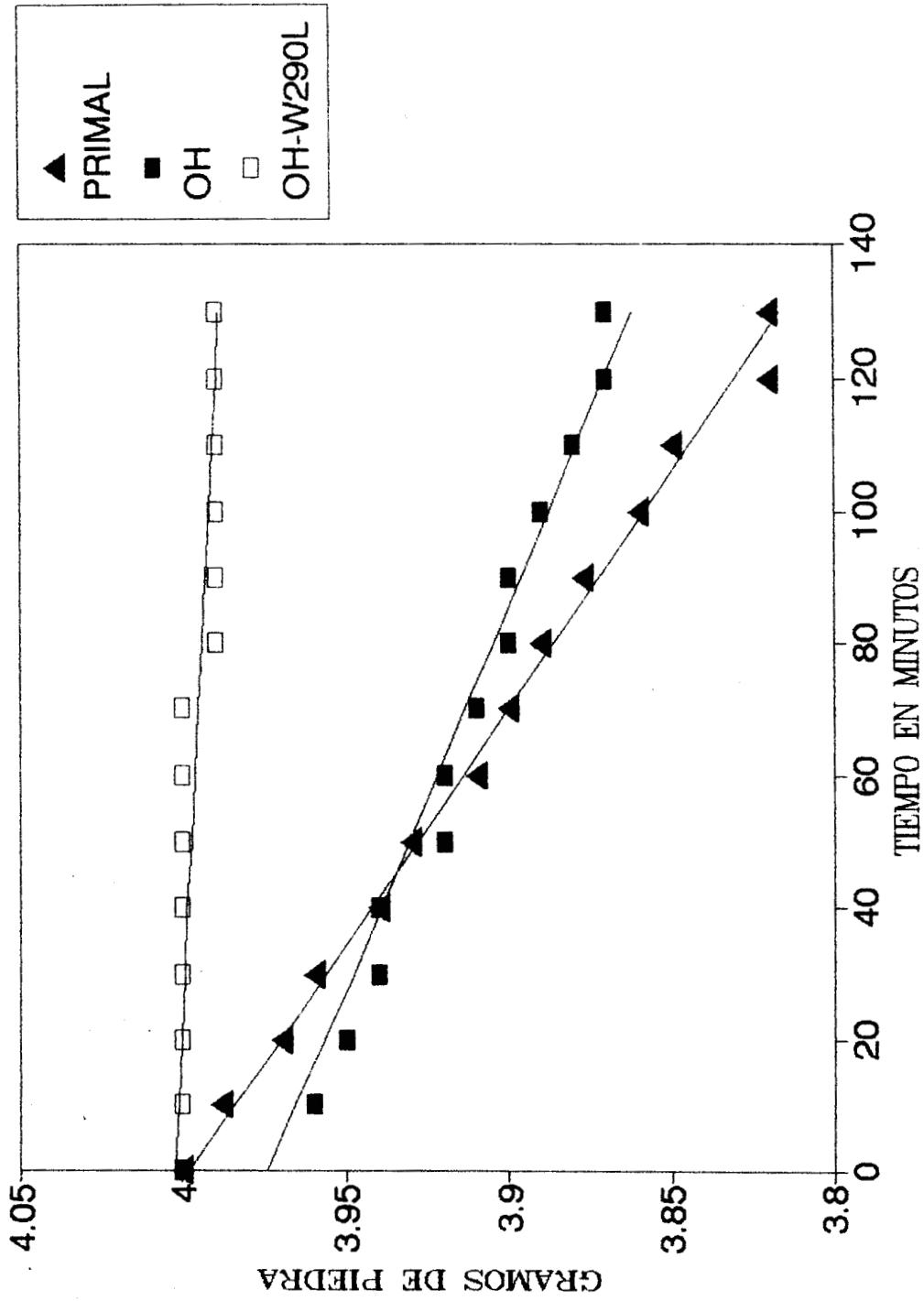


Fig. 13-a. (1) Gráfica Tiempo-Gramos de Piedra de Catedral tratada con Diferentes Consolidantes.

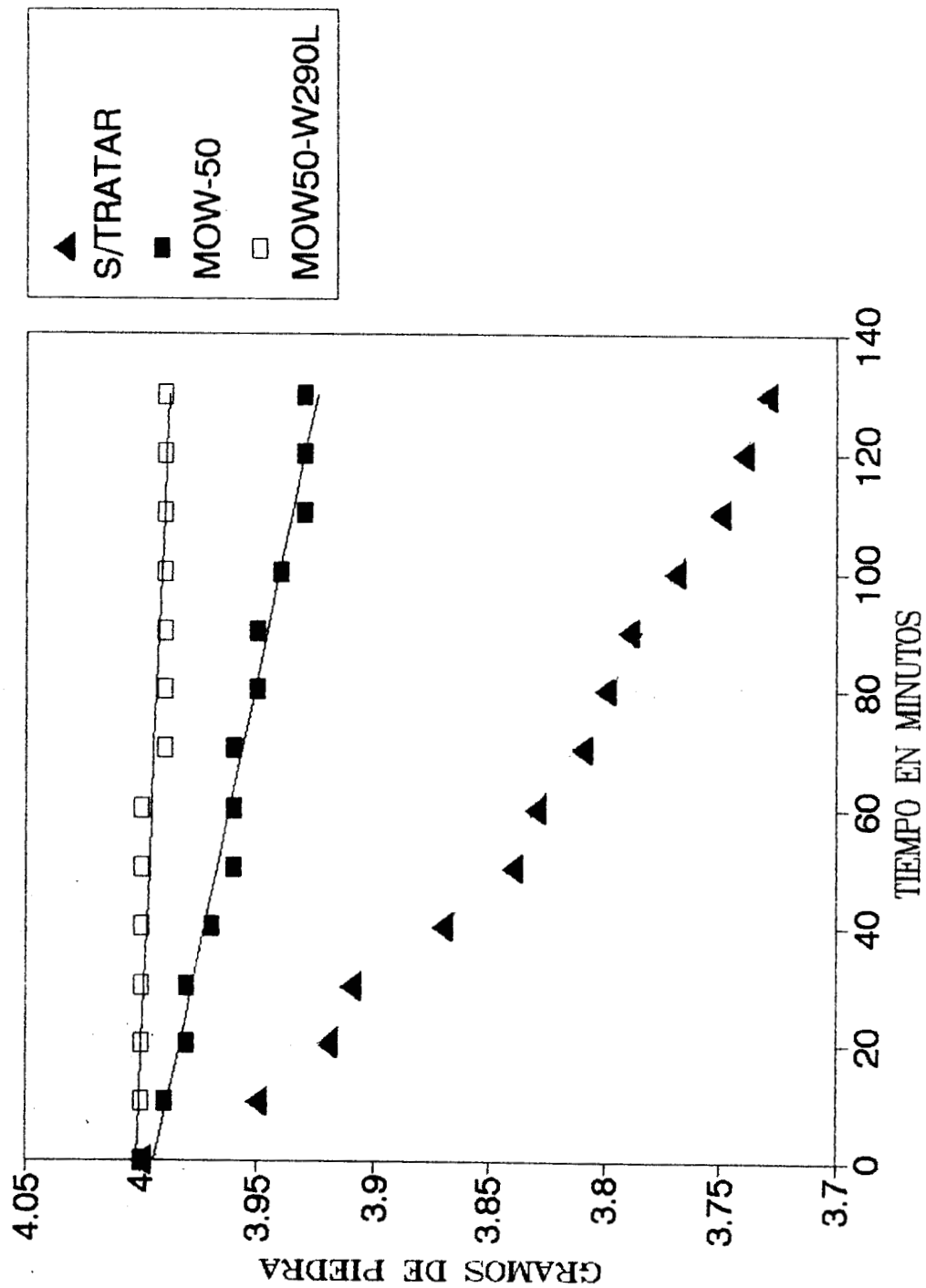


Fig. 13-a (2) Gráfica Tiempo-Gramos de Piedra de Catedral tratada con Diferentes Consolidantes.

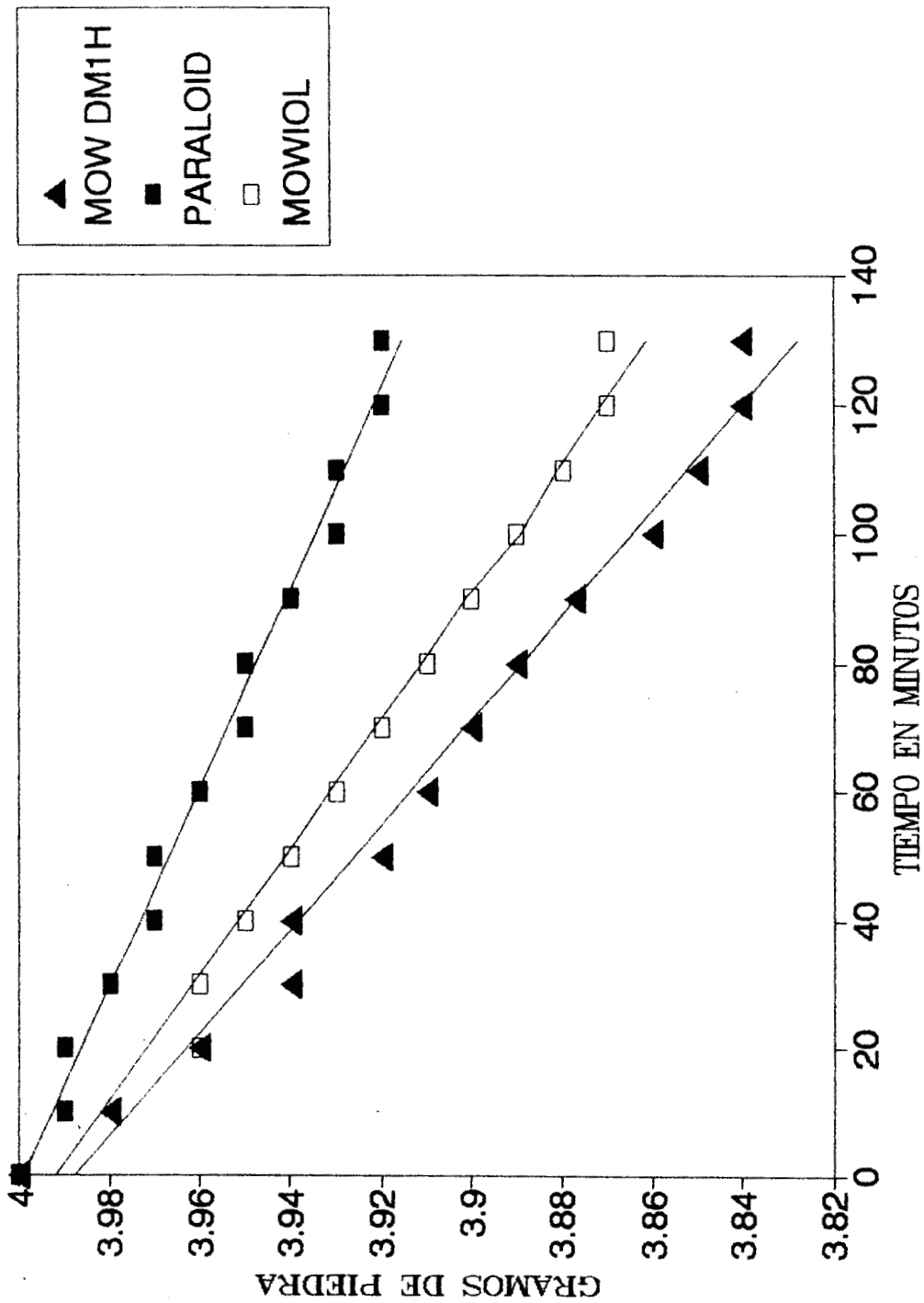


Fig. 13-a (3) Gráfica Tiempo-Gramos de Piedra de Catedral tratada con Diferentes Consolidantes.

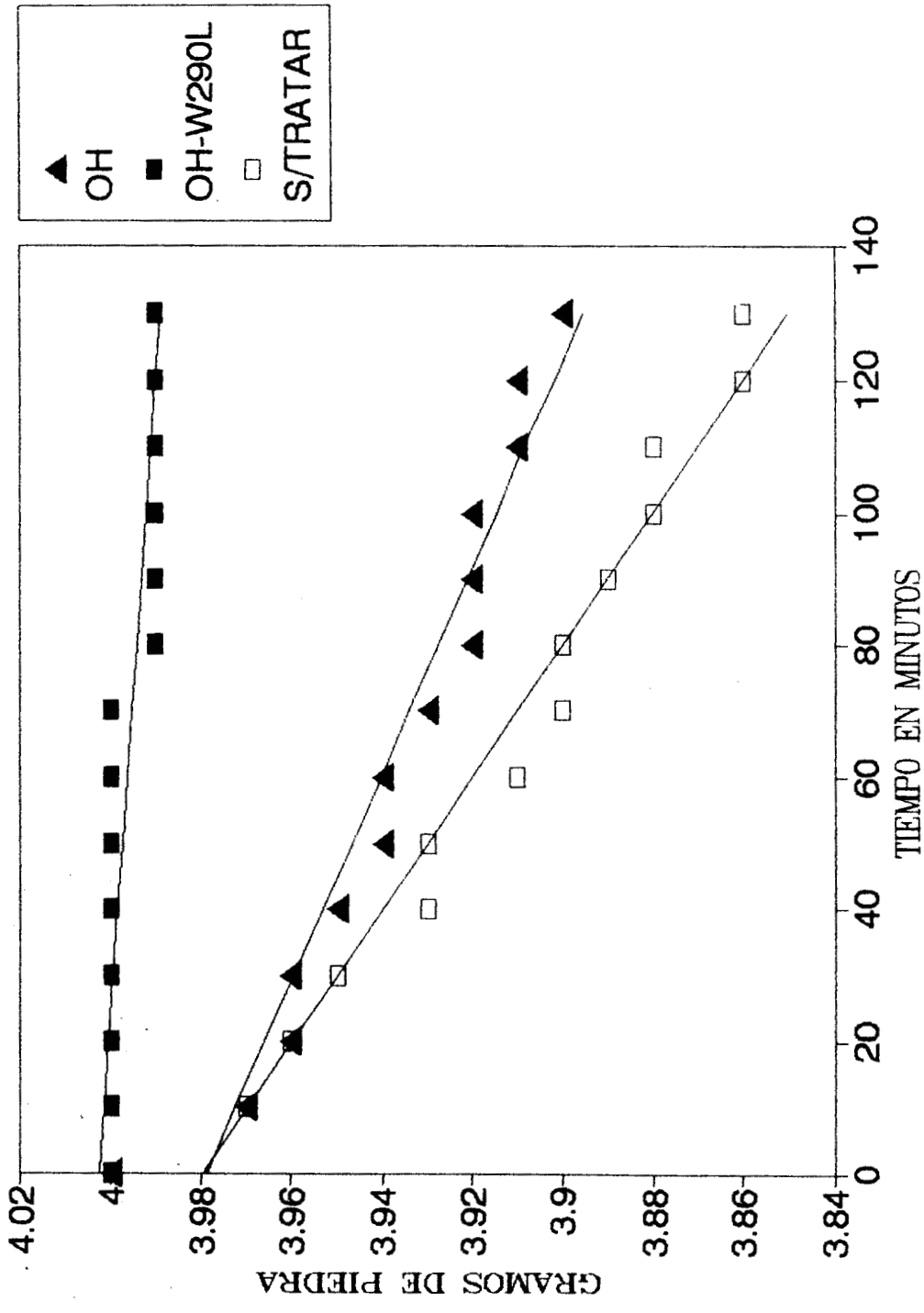


Fig. 13-b (1) Gráfica Tiempo-Gramos de Piedra Chiluca tratada con Diferentes Consolidantes.

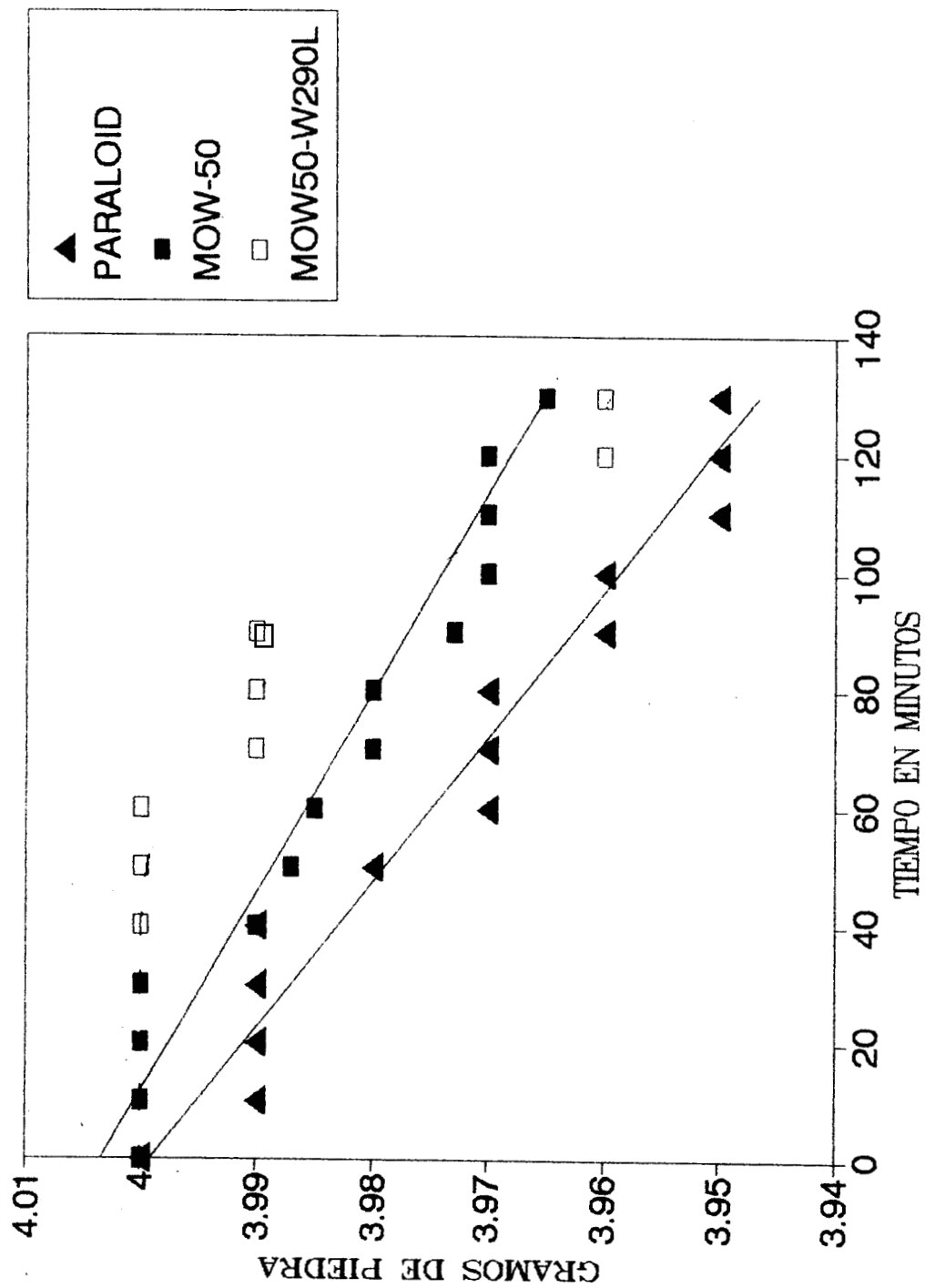


Fig. 13-b (2) Gráfica Tiempo-Gramos de Piedra Chiluca tratada con Diferentes Consolidantes.

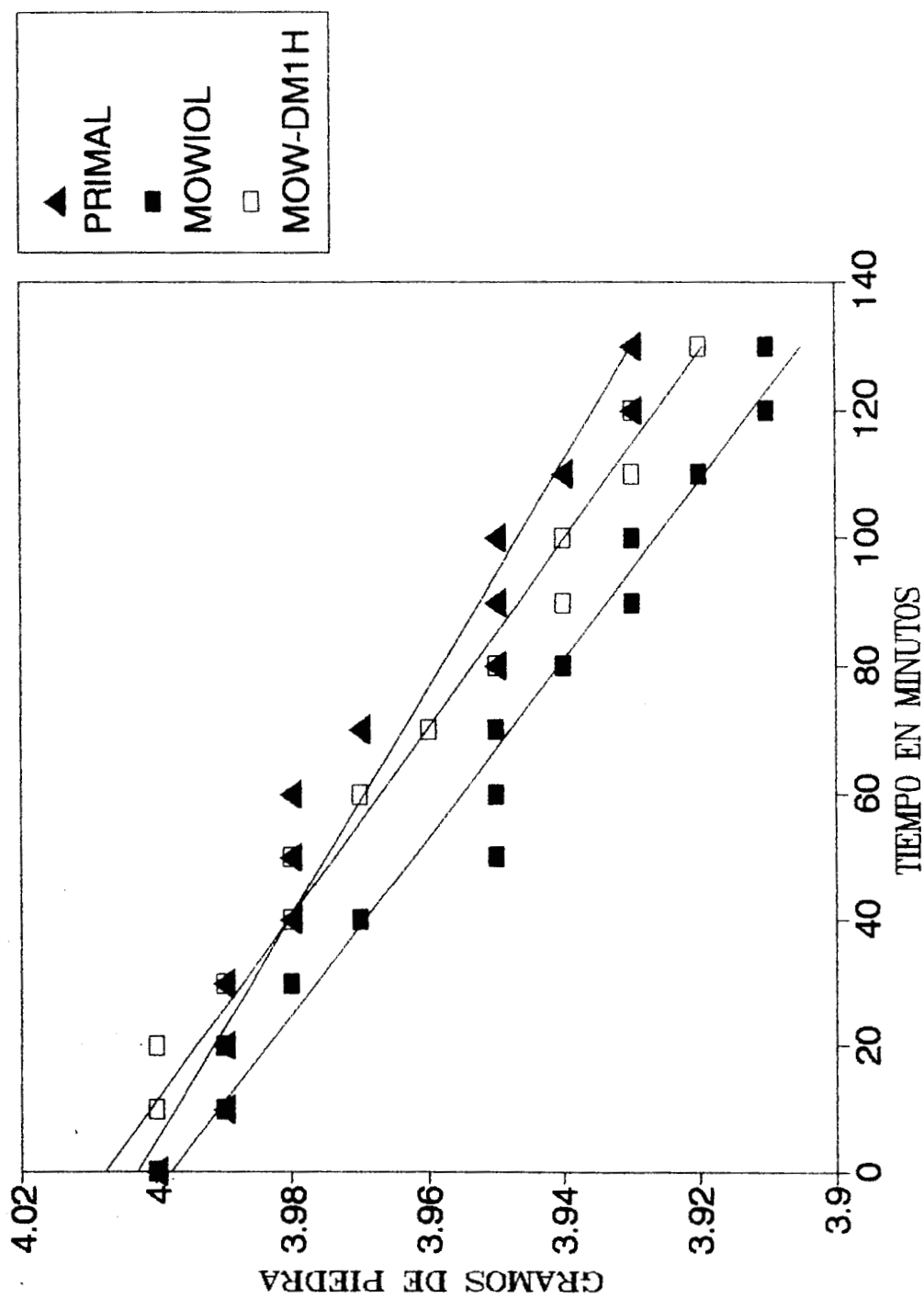


Fig. 13-b (3) Gráfica Tiempo-Gramos de Piedra Chiluca tratada con Diferentes Consolidantes.

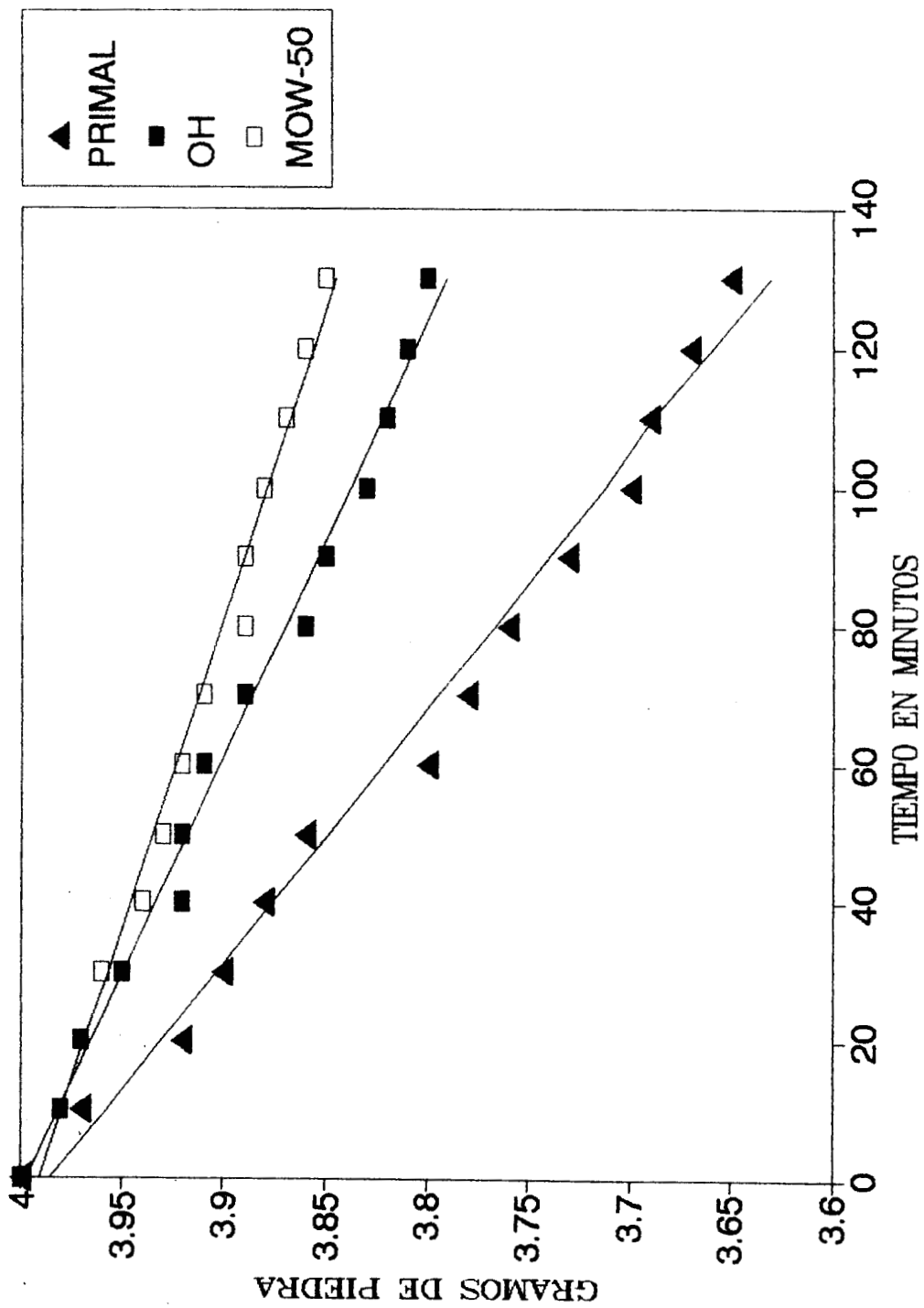


Fig. 13-c (1) Gráfica Tiempo-Gramos de Piedra Rosa de T. tratada con Diferentes Consolidantes.

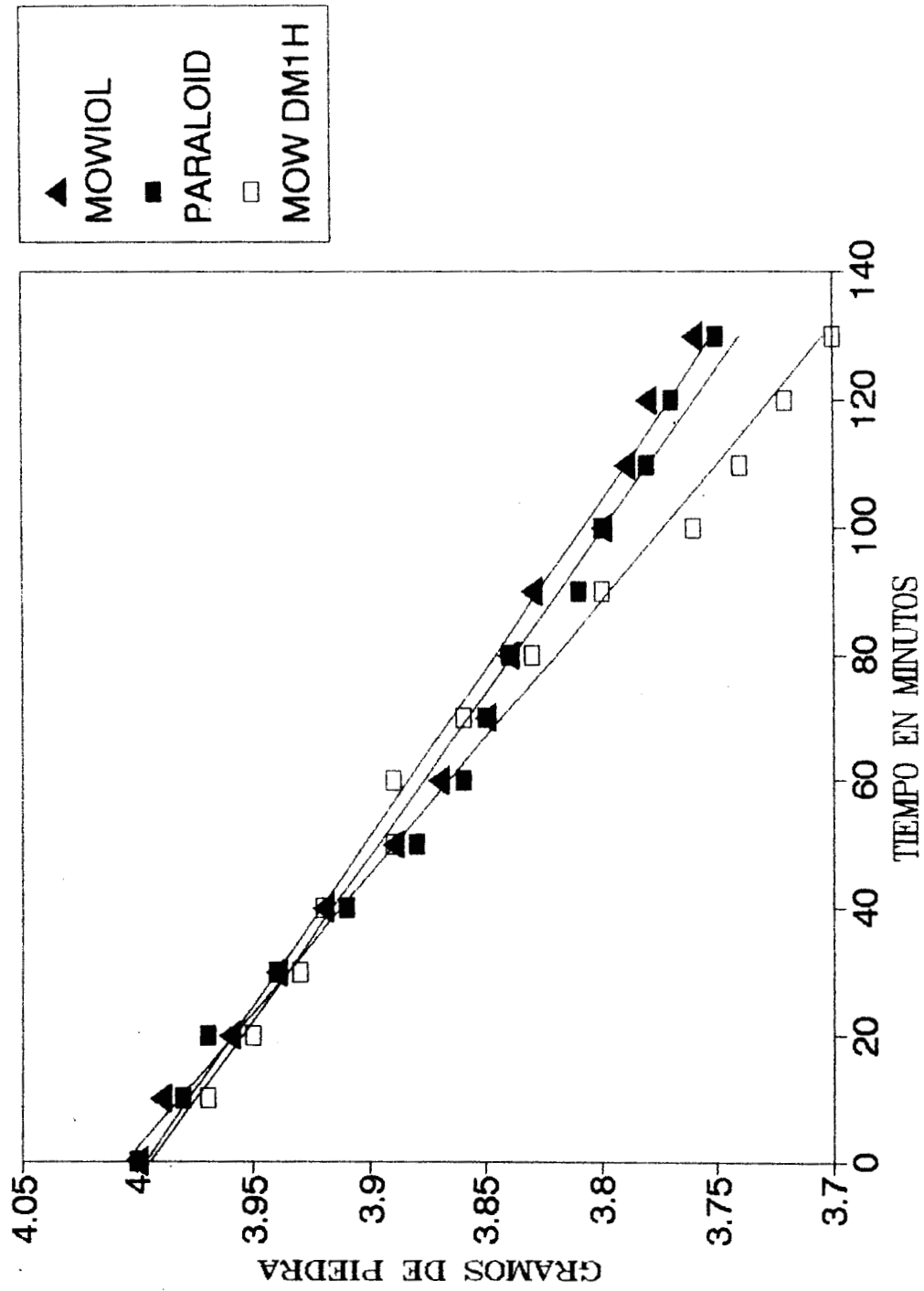


Fig. 13-c (2) Gráfica Tiempo-Gramos de Piedra Rosa de T. tratada con Diferentes Consolidantes.

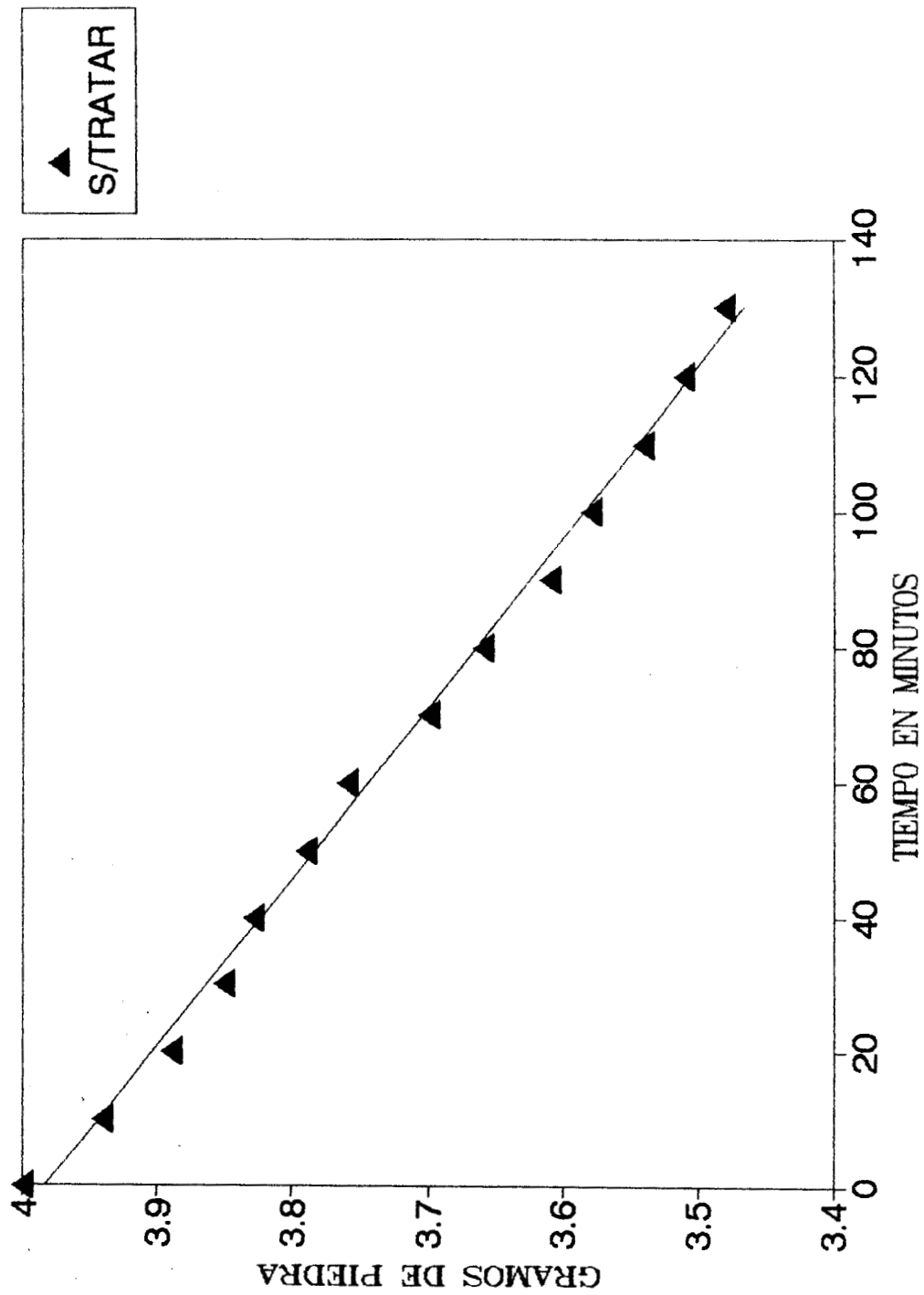


Fig. 13-c (3) Gráfica Tiempo-Gramos de Piedra Rosa de T. tratada con Diferentes Consolidantes.

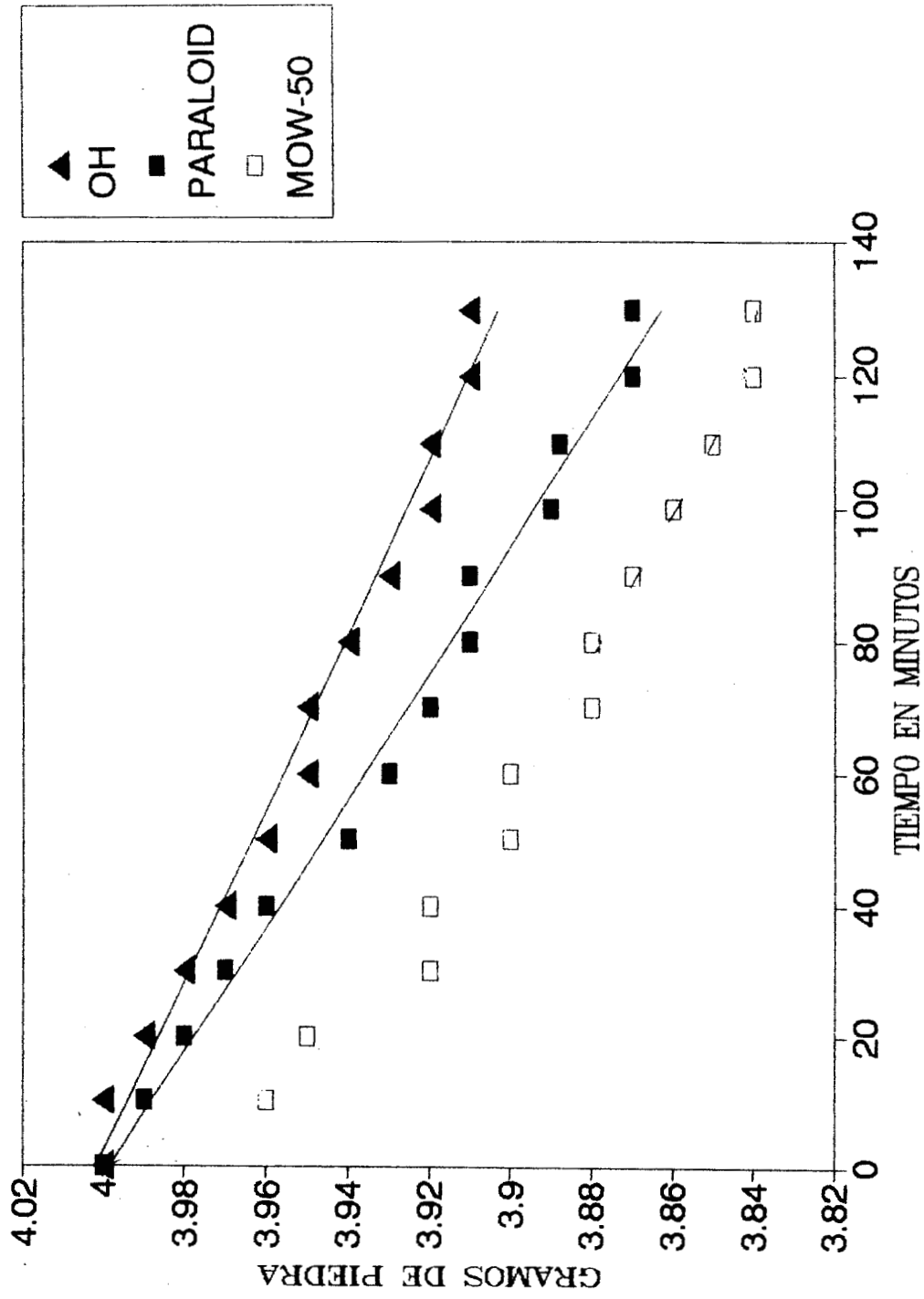


Fig. 13-d (1) Gráfica Tiempo-Gramos de Piedra Remedios Virgen tratada con Diferentes Consolidantes.

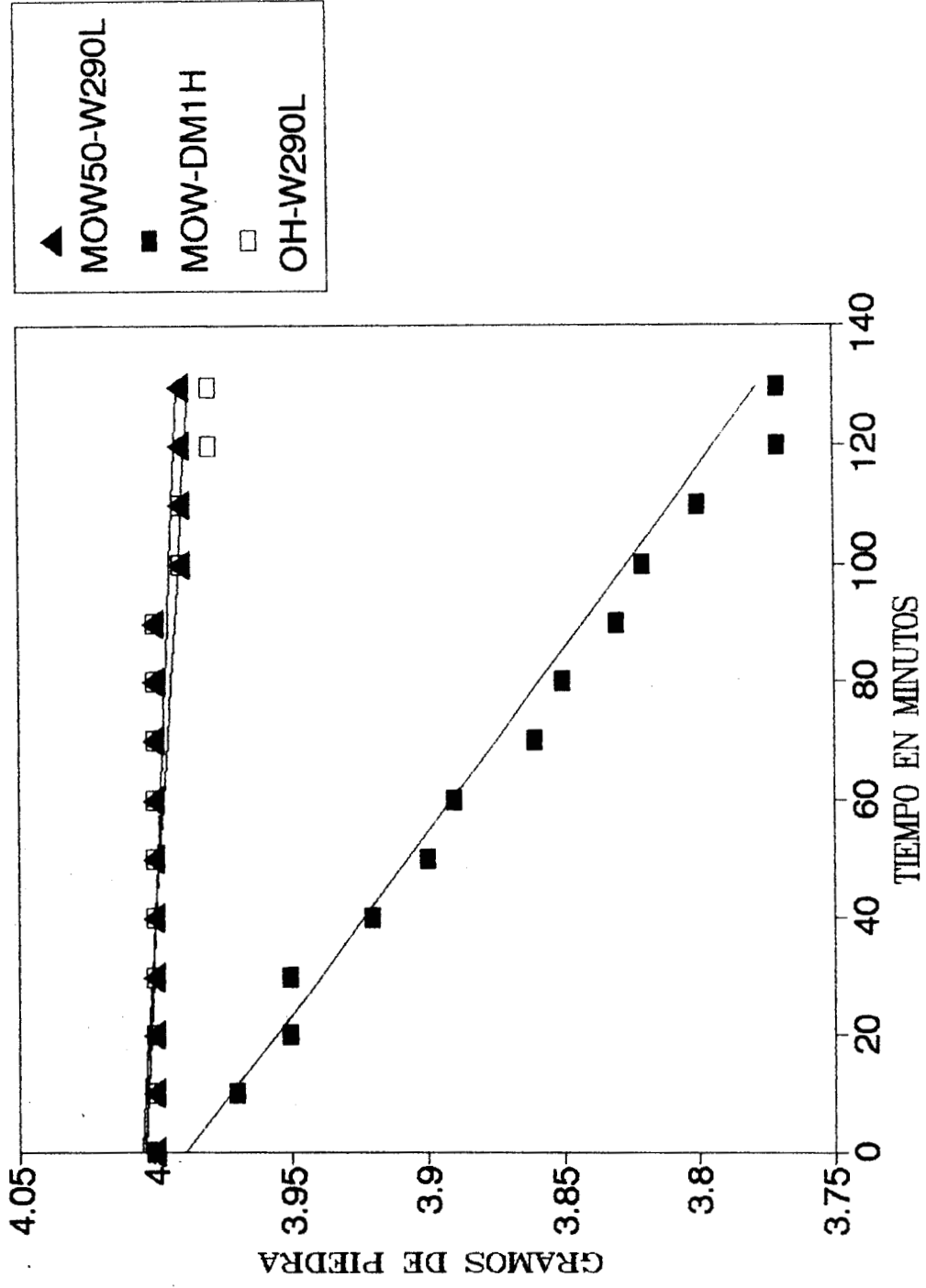


Fig. 13-d (2) Gráfica Tiempo-Gramos de Piedra Remedios Virgen tratada con Diferentes Consolidantes.

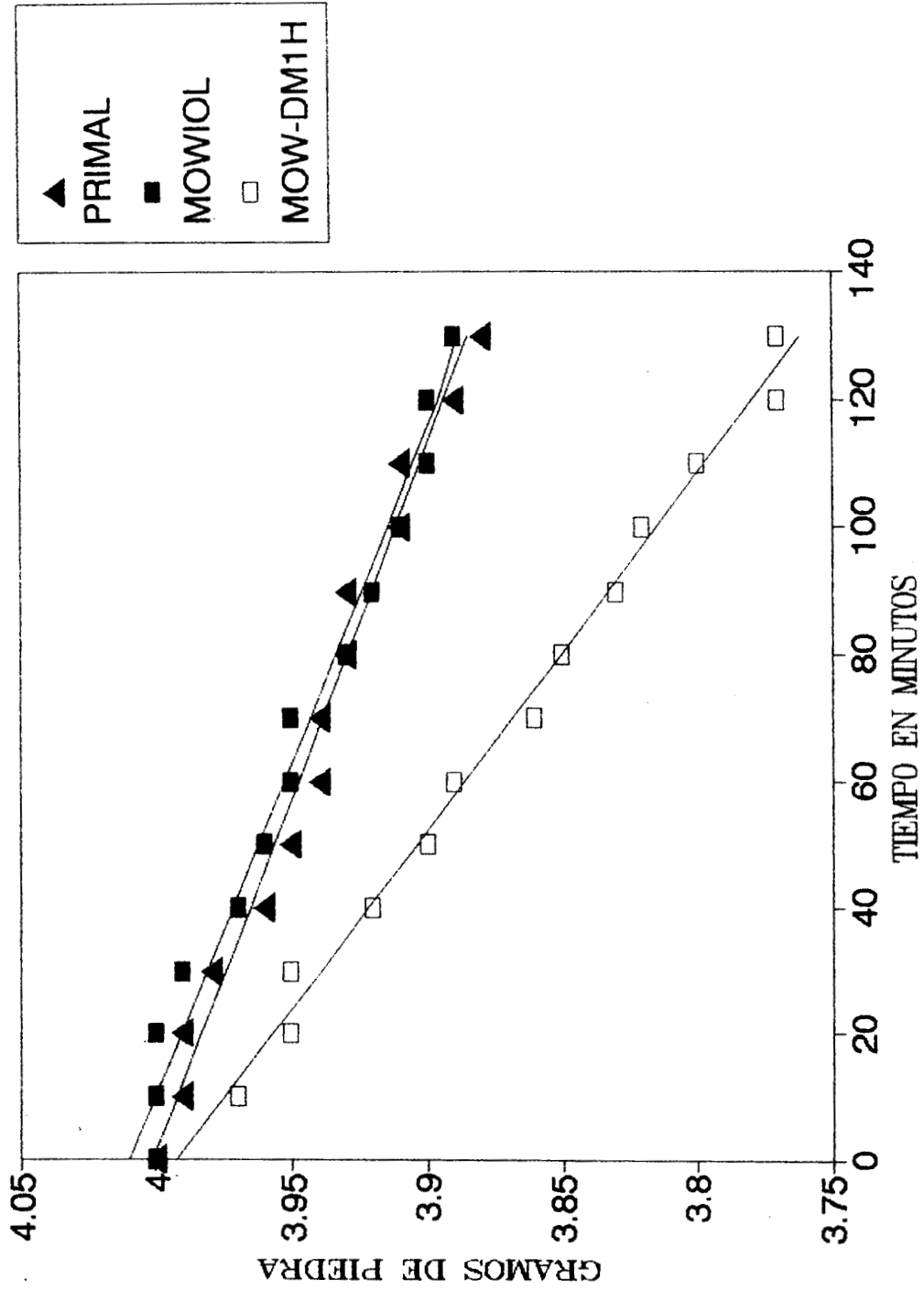


Fig. 13-d (3) Gráfica Tiempo-Gramos de Piedra Remedios Virgen tratada con Diferentes Consolidantes.

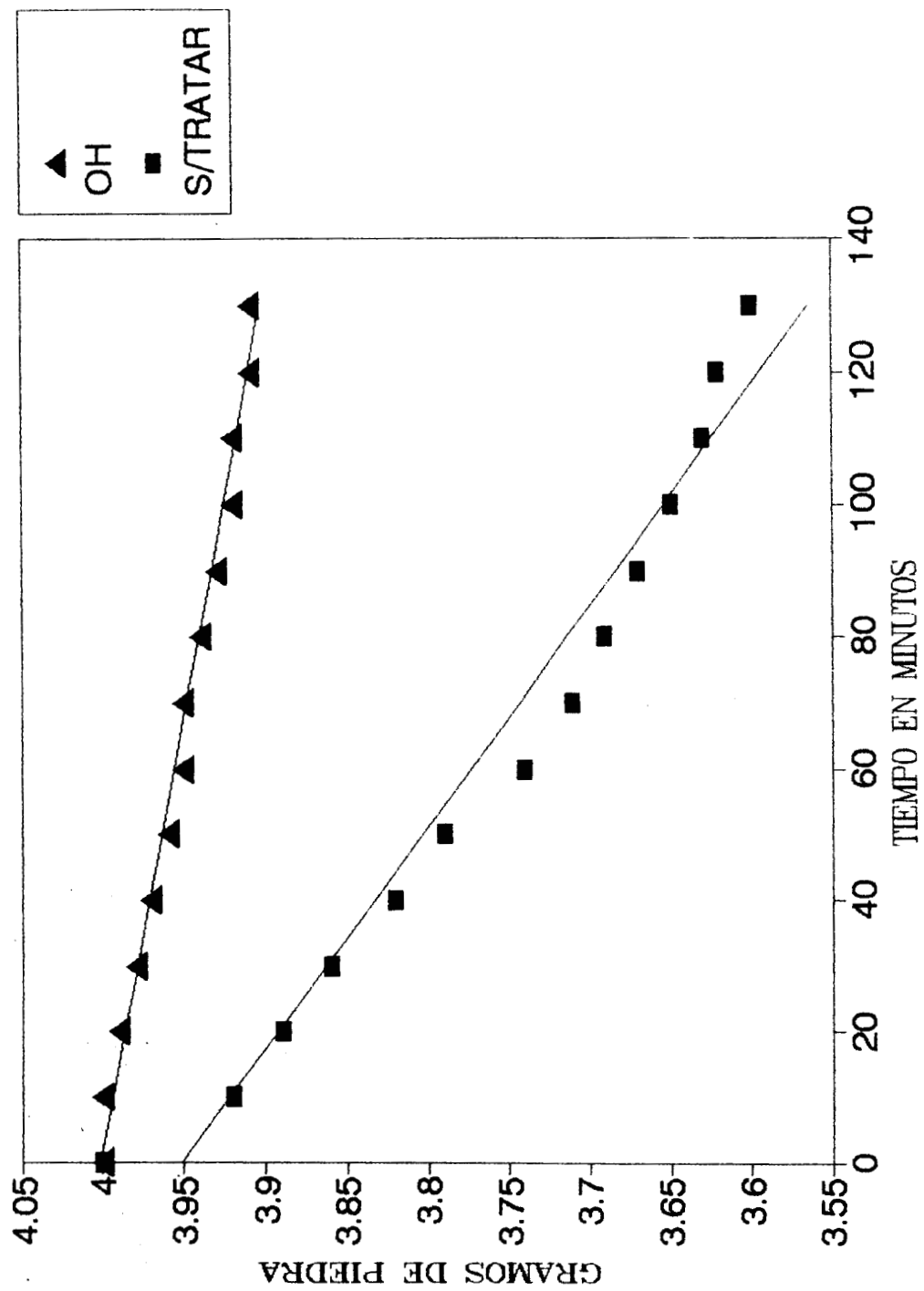


Fig. 13-d (4) Gráfica Tiempo-Gramos de Piedra Remedios Virgen tratada con Diferentes Consolidantes.

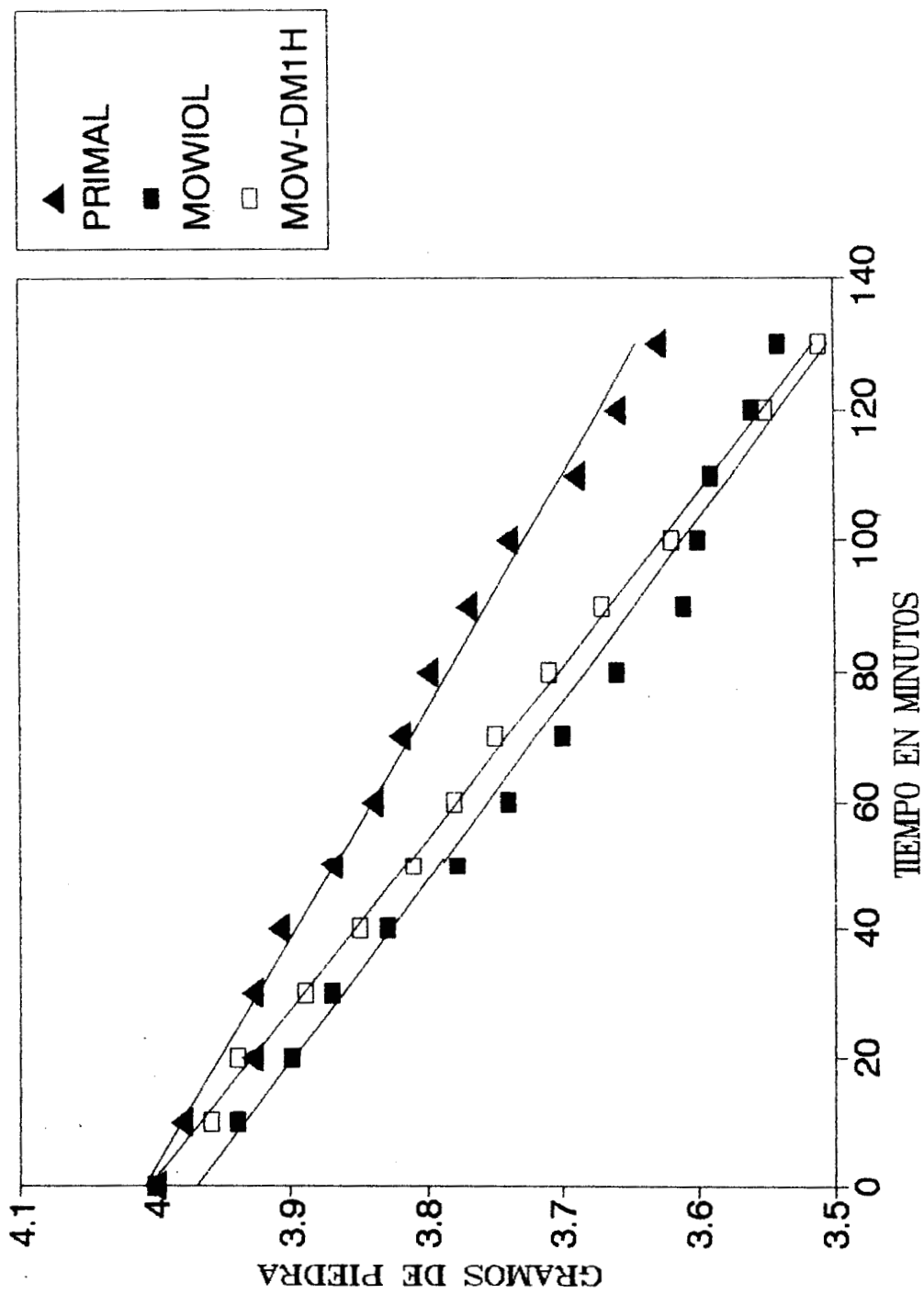


Fig. 13-e (1) Gráfica Tiempo-Gramos de Piedra de la Gárgola de T. tratada con Diferentes Consolidantes.

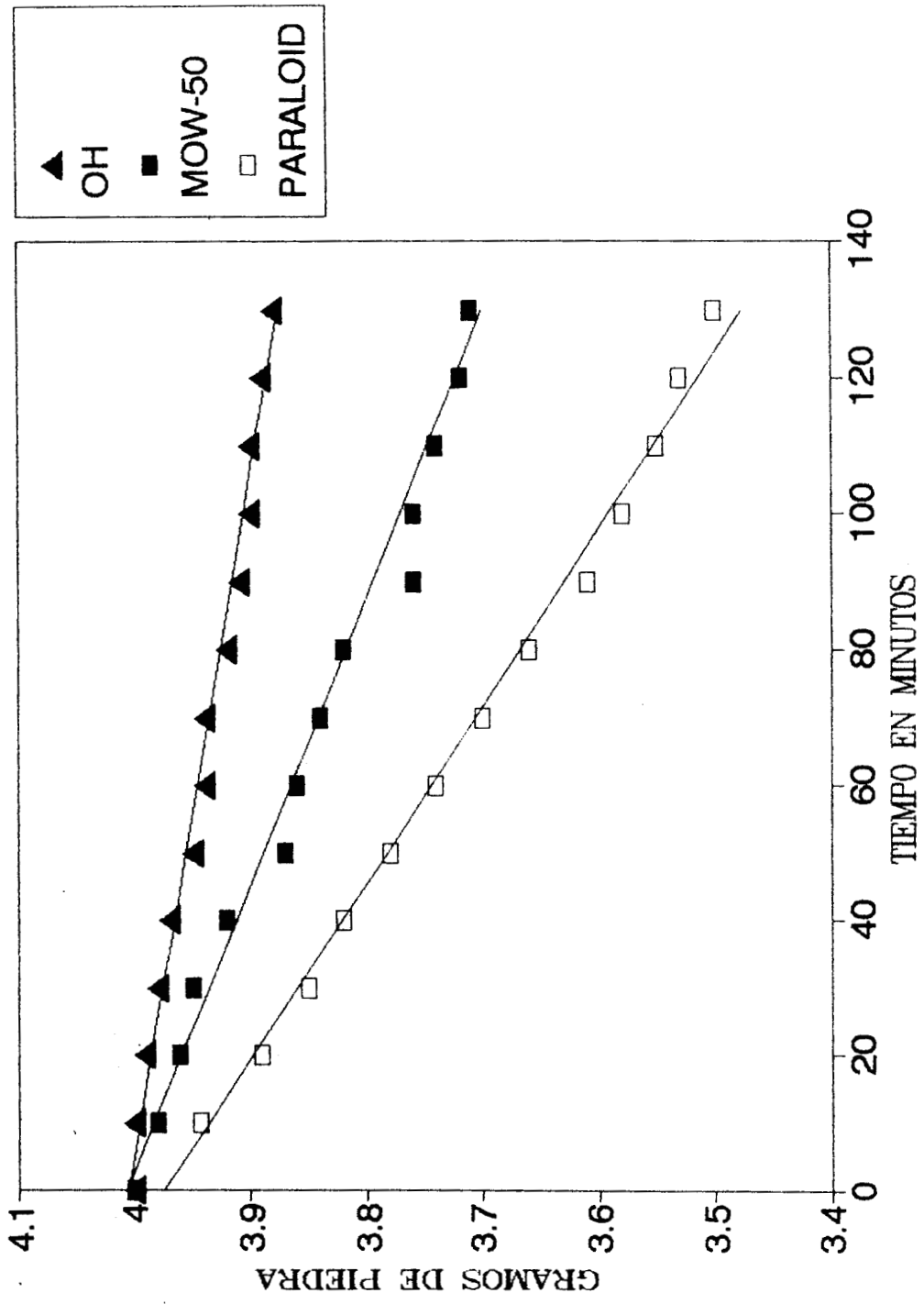


Fig. 13-e (2) Gráfica Tiempo-Gramos de Piedra de la Gárgola de T. tratada con Diferentes Consolidantes.

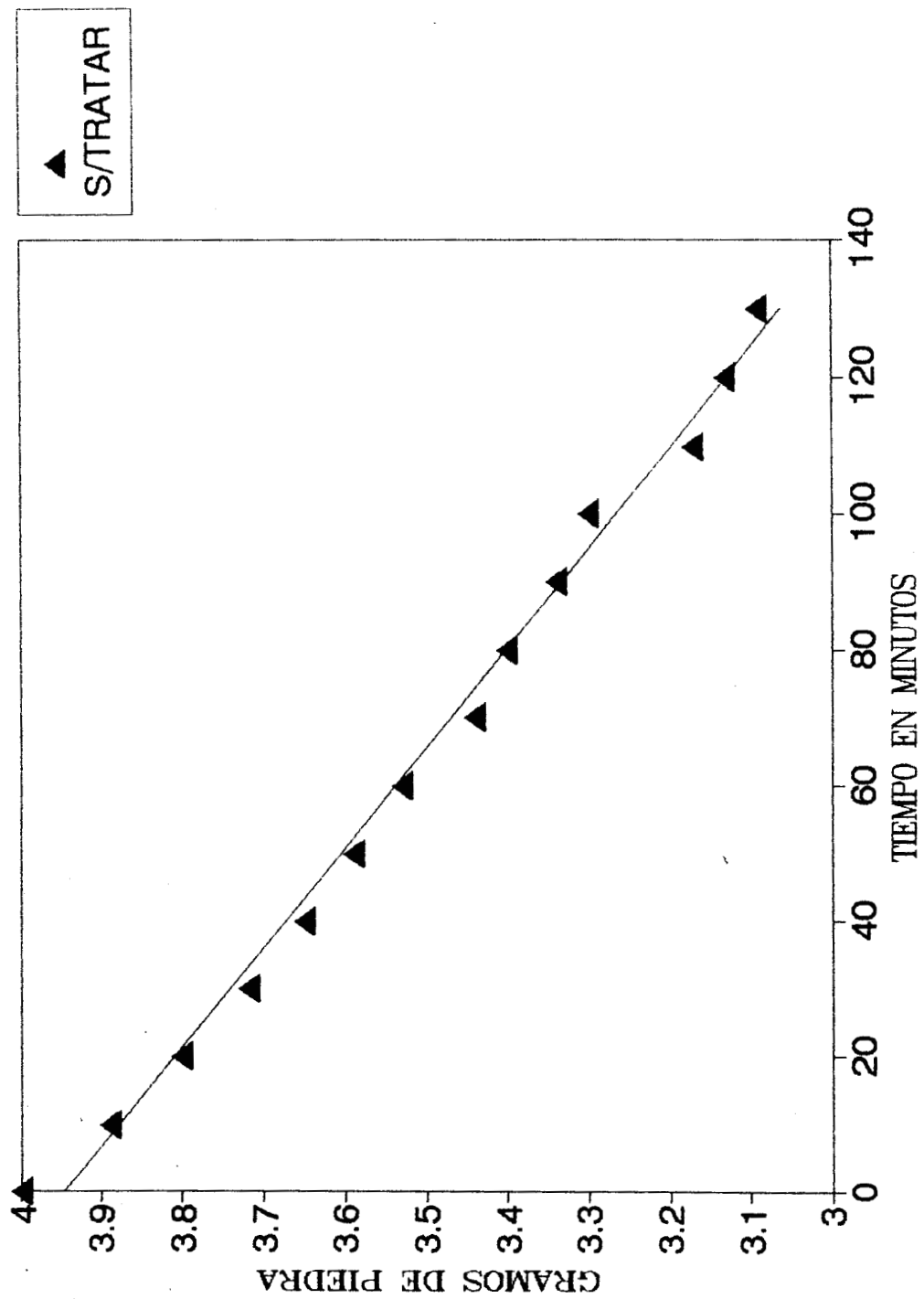


Fig. 13- e (3) Gráfica Tiempo-Gramos de Piedra de la Gárgola de T. tratada con Diferentes Consolidantes.

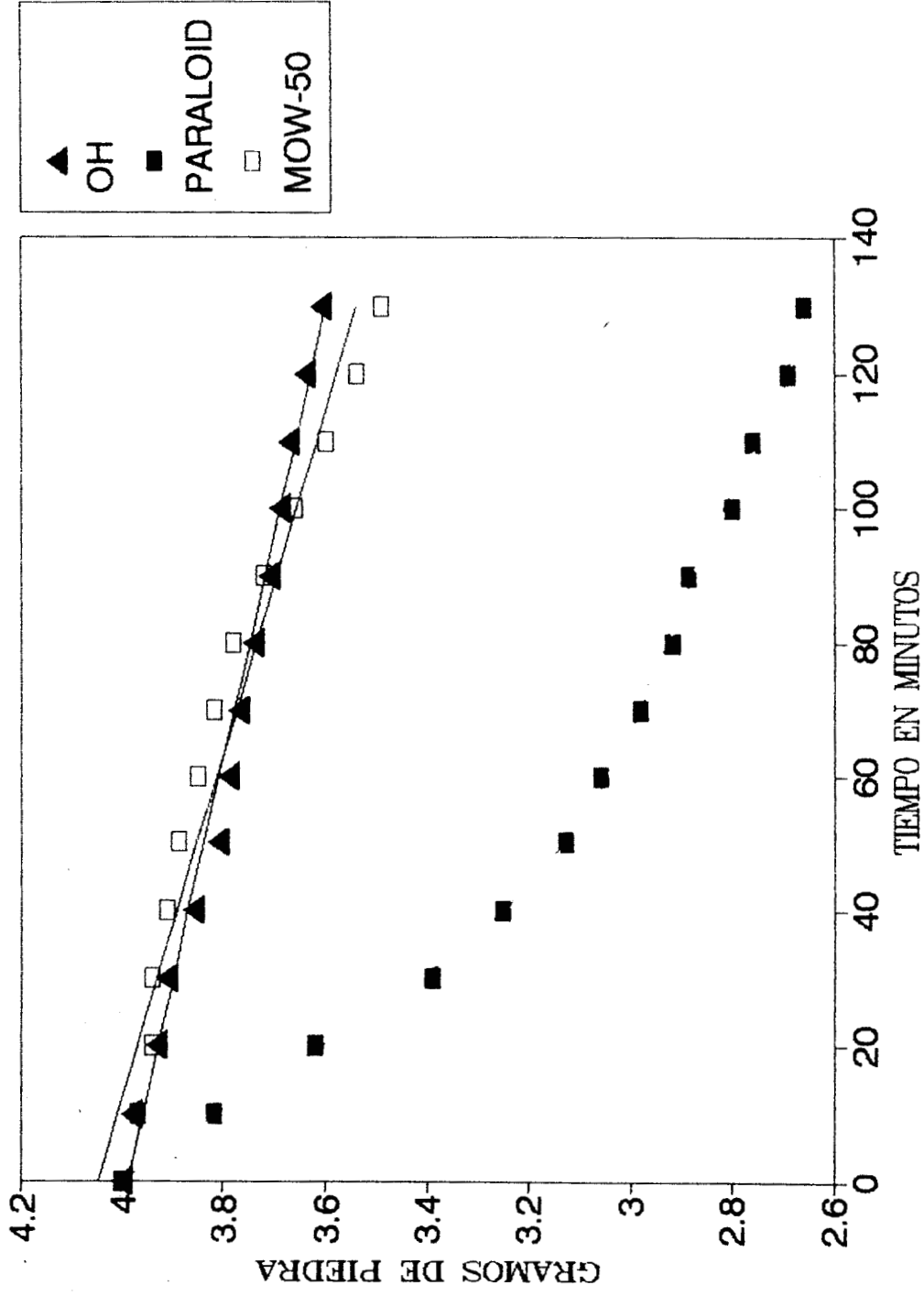


Fig. 13-f (1) Gráfica Tiempo-Gramos de Piedra Deteriorada de T. tratada con Diferentes Consolidantes.

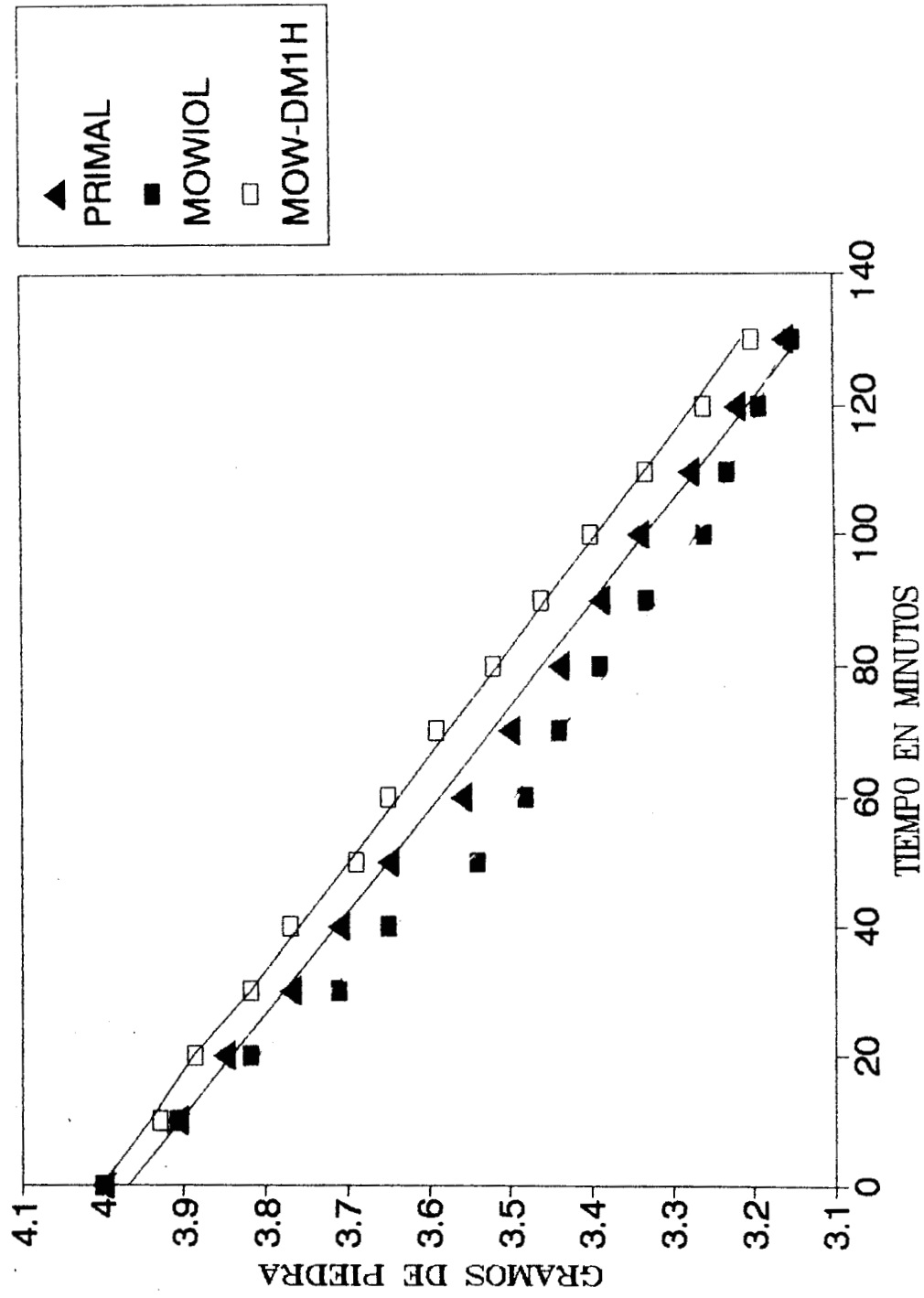


Fig. 13-f (2) Gráfica Tiempo-Gramos de Piedra Deteriorada de T. tratada con Diferentes Consolidantes.

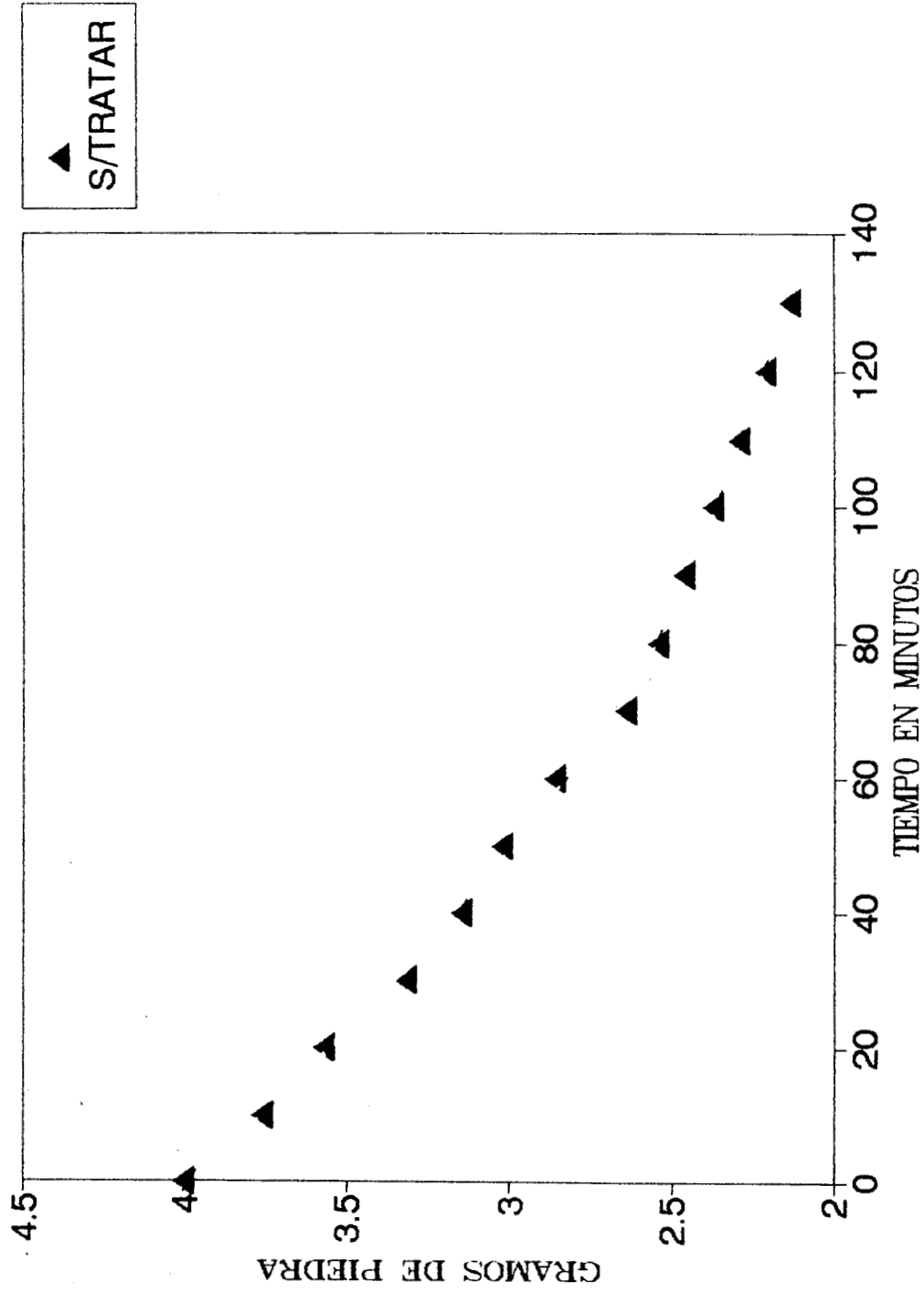


Fig. 13-f (3) Gráfica Tiempo-Gramos de Piedra Deteriorada de T. tratada con Diferentes Consolidantes.

Los resultados sobre morfología se muestran en la figura 14.

4.136 Distribución de Mesoporos de Piedras sometidas a Prueba de Disolución Acelerada.

La figura 15 muestra los resultados de distribución de mesoporos de las piedras sometidas a la prueba de cinética de disolución de Ca. Además, en la figura 16 se muestran los resultados del desgaste físico de piedras consolidadas sometidas a una prueba de disolución acelerada en H_2SO_4 0.1N.

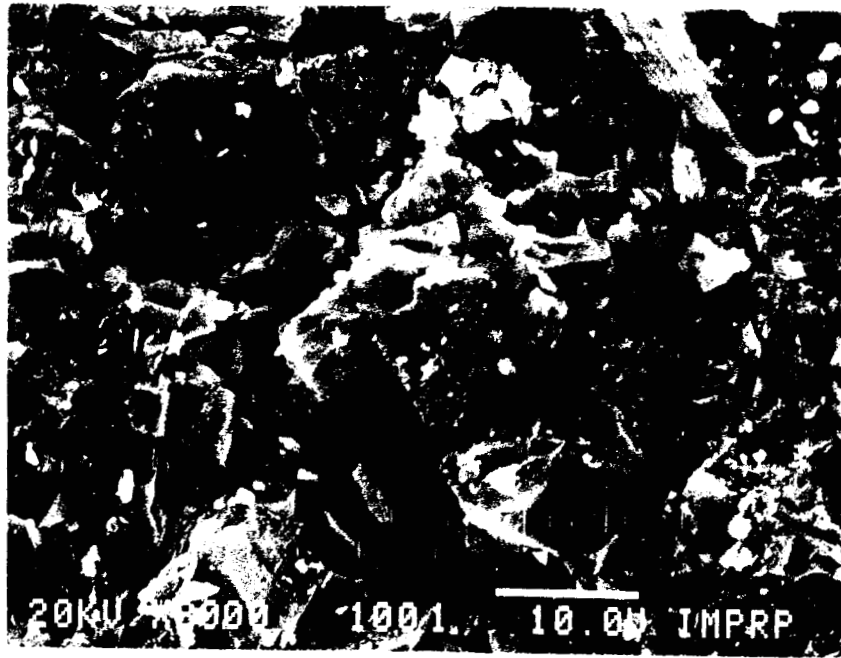


Fig. 14-a. Piedra de la Catedral Original.

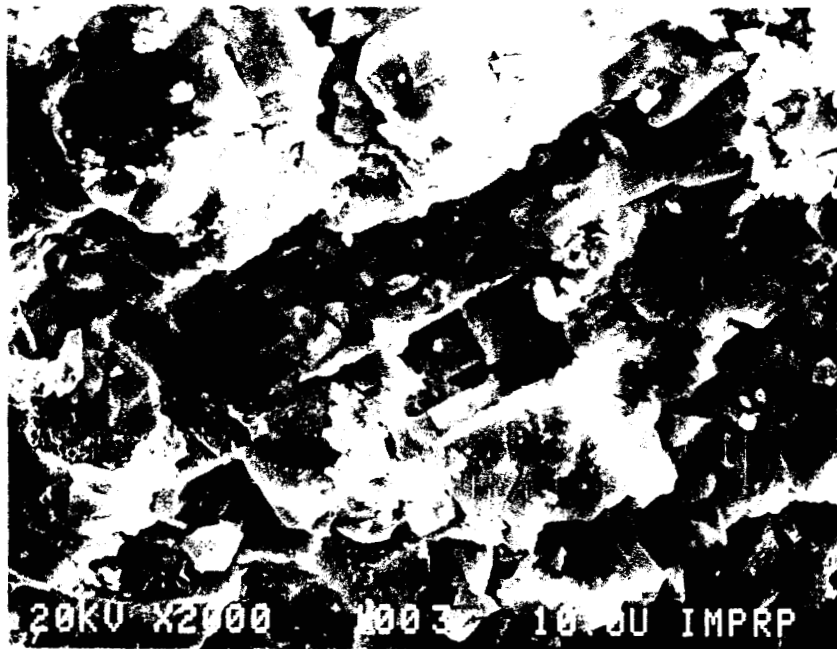


Fig. 14-b. Piedra de la Catedral consolidada con Mowilith 50.



Fig. 14-c. Piedra de la Catedral consolidada con OH.

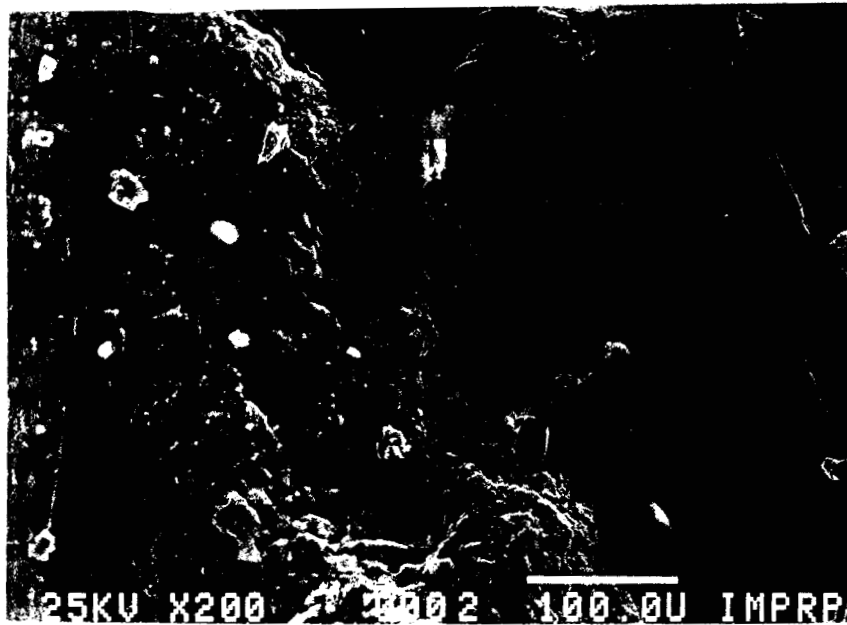


Fig. 14-d. Piedra de Catedral consolidada con Mowilith 50 e Impermeabilizada con W 290L (Escala 1:200)

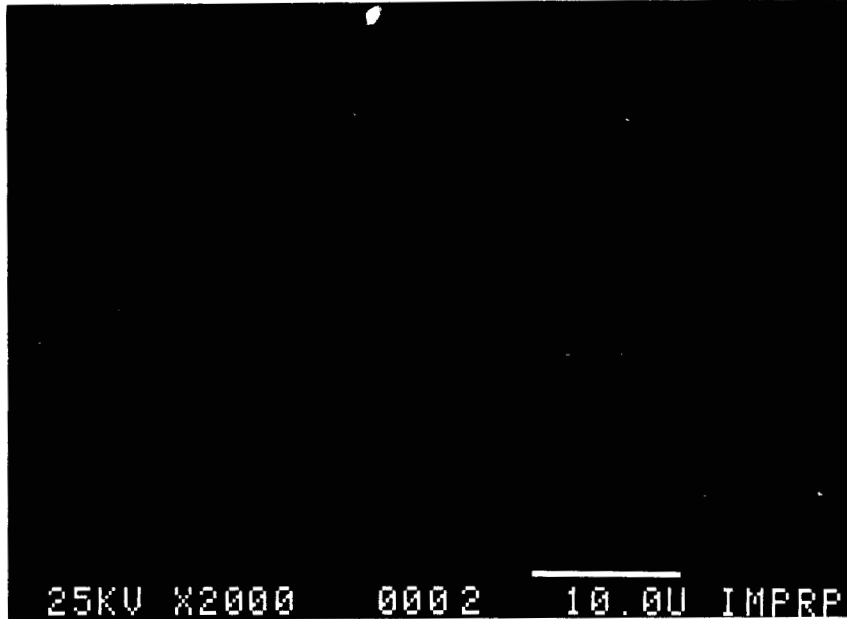


Fig. 14-e. Piedra de Catedral consolidada con Mowilith 50 e Impermeabilizada con W 290L (Escala 1:2000)



Fig. 14-f. Piedra de la Catedral consolidada con OH e Impermeabilizada con W 290L (Escala 1:200)



Fig. 14-g. Piedra de la Catedral consolidada con OH e Impermeabilizada con W 290L (Escala 1:2000)



Fig. 14-h. Piedra Chiluca Original.

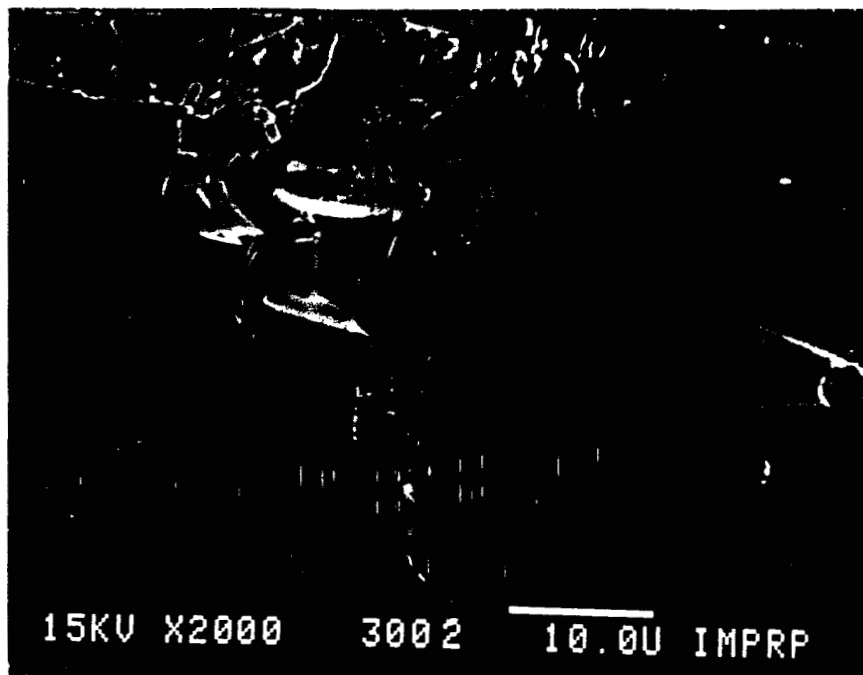


Fig. 14-i. Piedra Chiluca consolidada con OH.

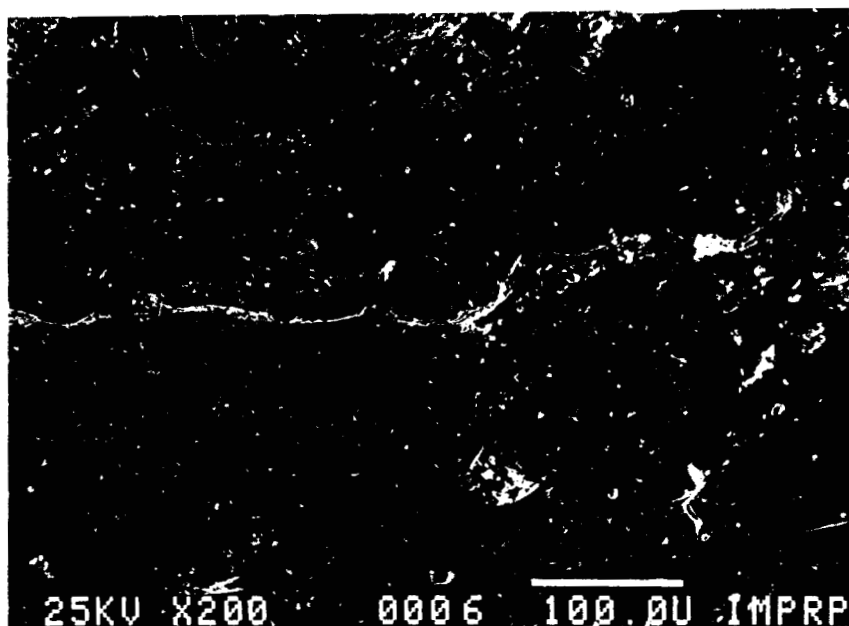


Fig. 14-j. Piedra Chiluca consolidada con Mowilith 50 e Impermeabilizada con W 290L (Escala:200)

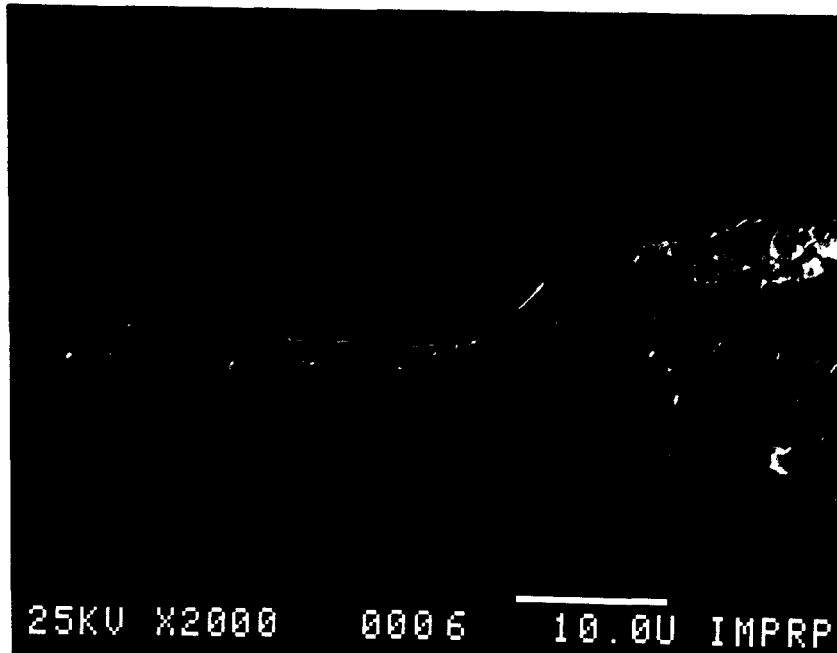


Fig. 14-k. Piedra Chiluca consolidada con Mowilith 50 y consolidada con W 290L (Escala 1:2000)

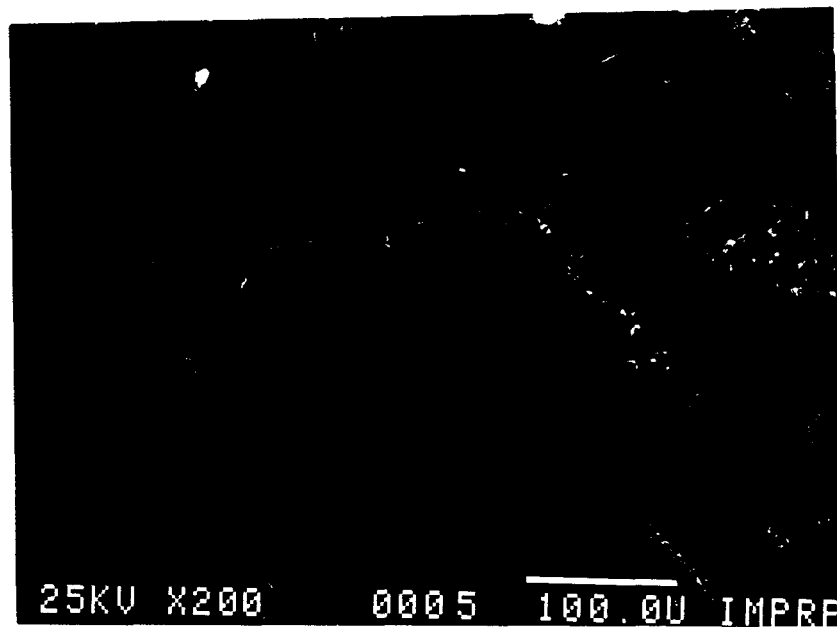


Fig. 14-l. Piedra Chiluca consolidada con OH e Impermeabilizada con W 290L (Escala 1:200)

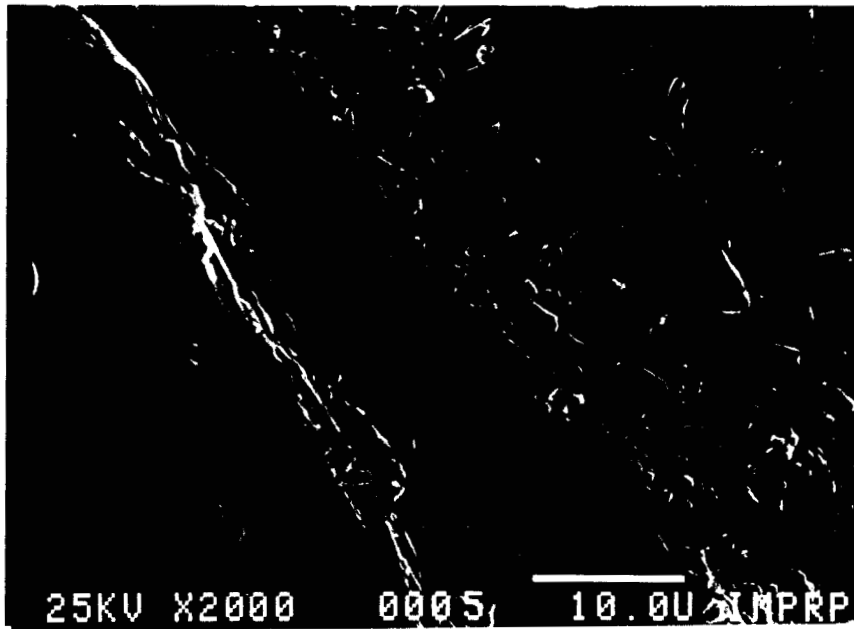


Fig. 14-m. Piedra Chiluca consolidada con OH e Impermeabilizada con W 290L (Escala 1:200).



Fig. 14-n. Piedra Rosa de Tepetzotlán Original.

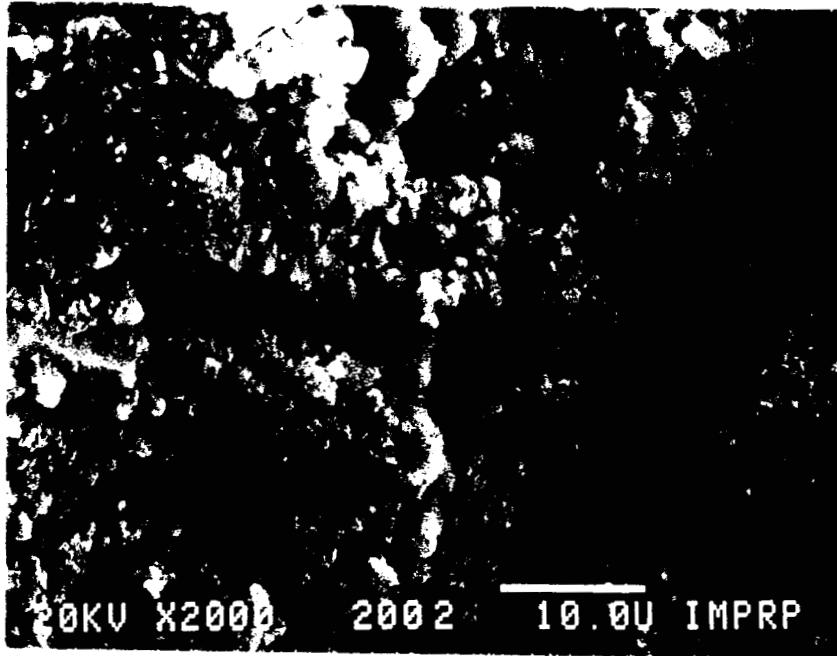


Fig. 14-o. Piedra Rosa de Tepetzotlán consolidada con OH.

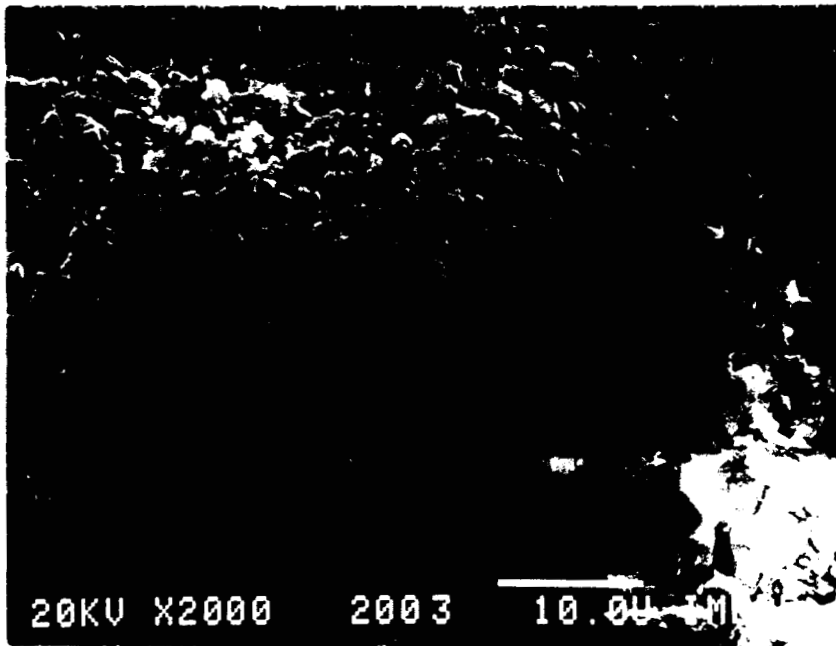


Fig. 14-p. Piedra Rosa de Tepetzotlán consolidada con Mowilith 50.

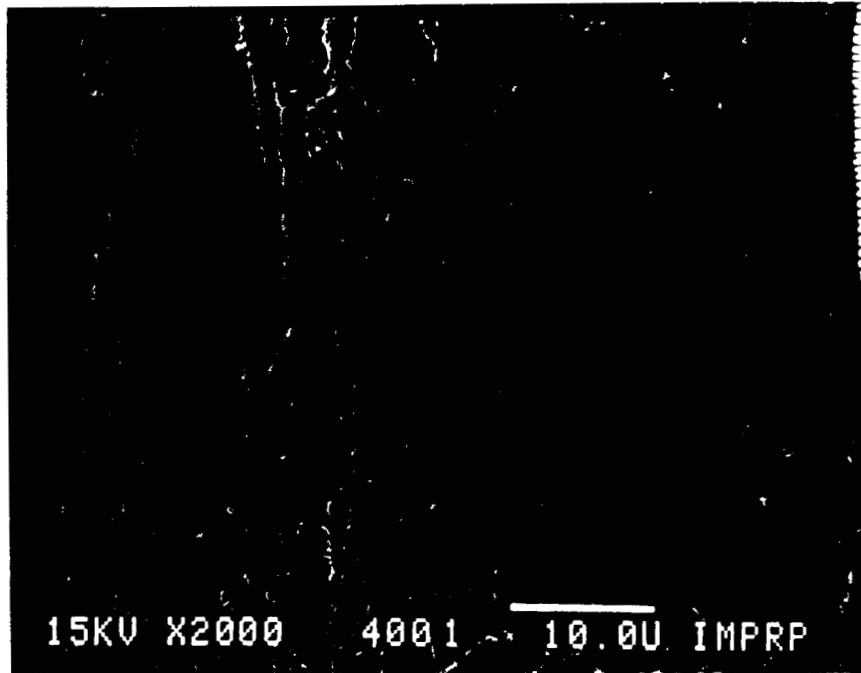


Fig. 14-q. Piedra Deteriorada de Tepetzotlán.

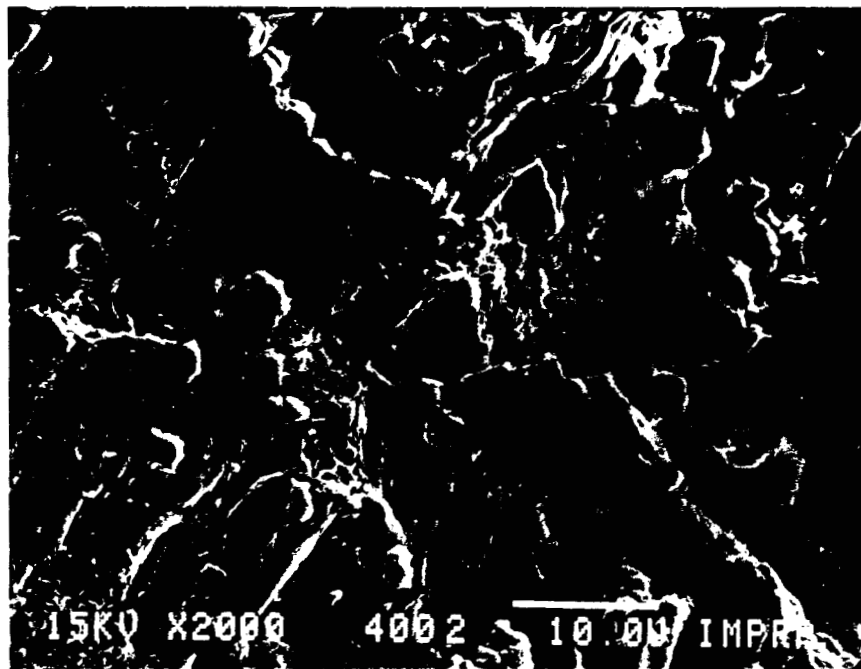


Fig. 14-r. Piedra Deteriorada de Tepetzotlán con OH.

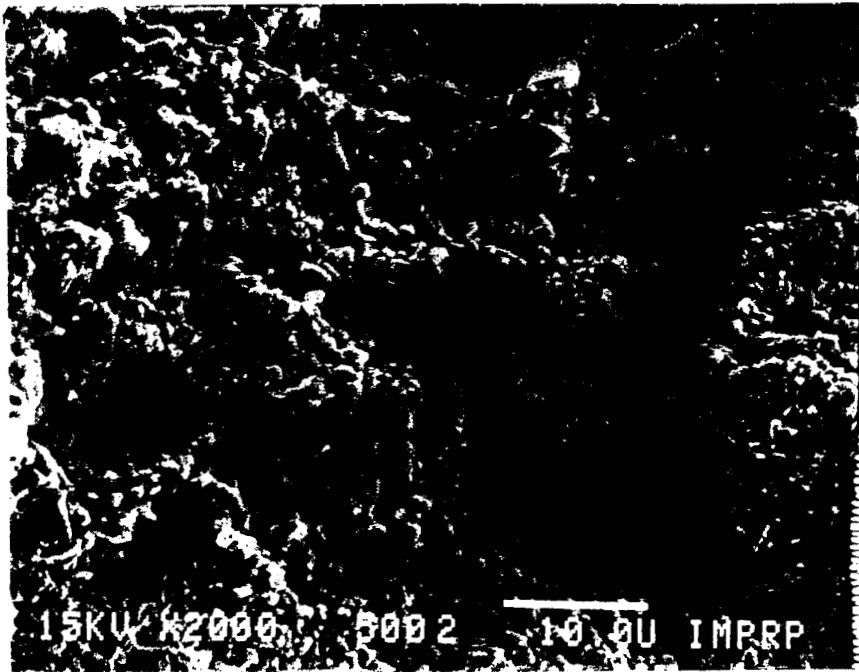


Fig. 14-s. Piedra Remedios Original.

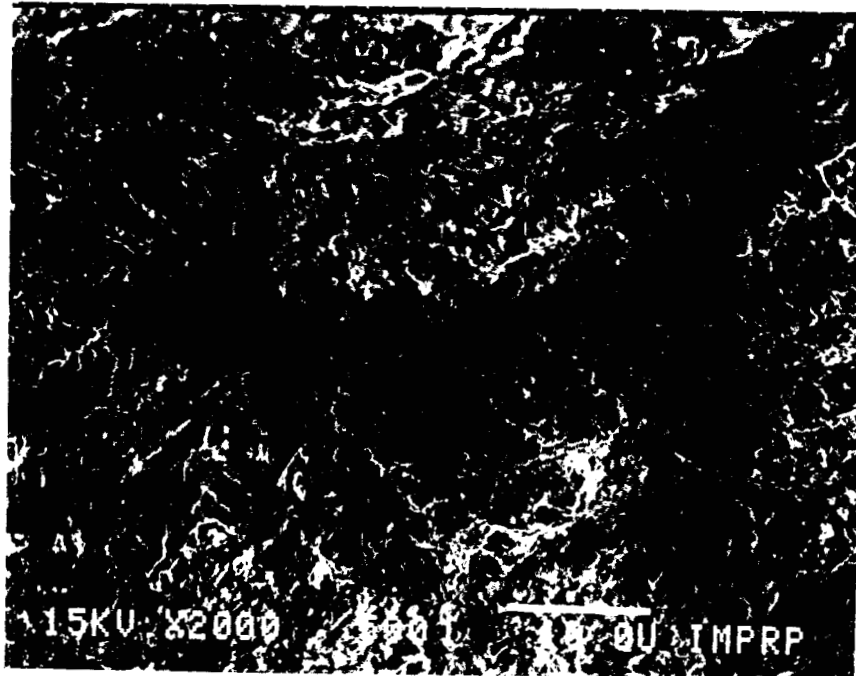


Fig. 14-t. Piedra Remedios consolidada con OH.

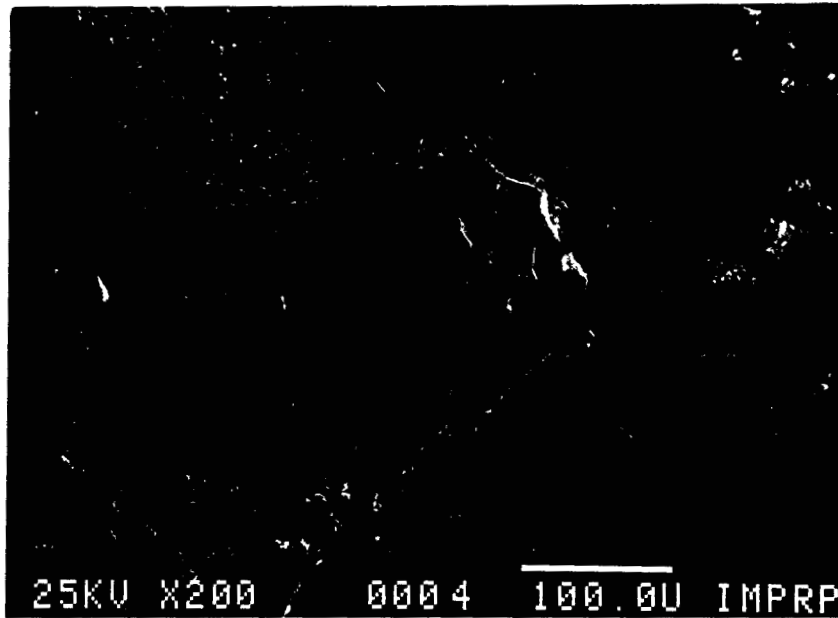


Fig. 14-u. Piedra Remedios consolidada con Mowilith 50 e Impermeabilizada con W 290L (Escala 1:200)



Fig. 14-v. Piedra Remedios consolidada con Mowilith 50 e Impermeabilizada con W 290L (Escala 1:2000)

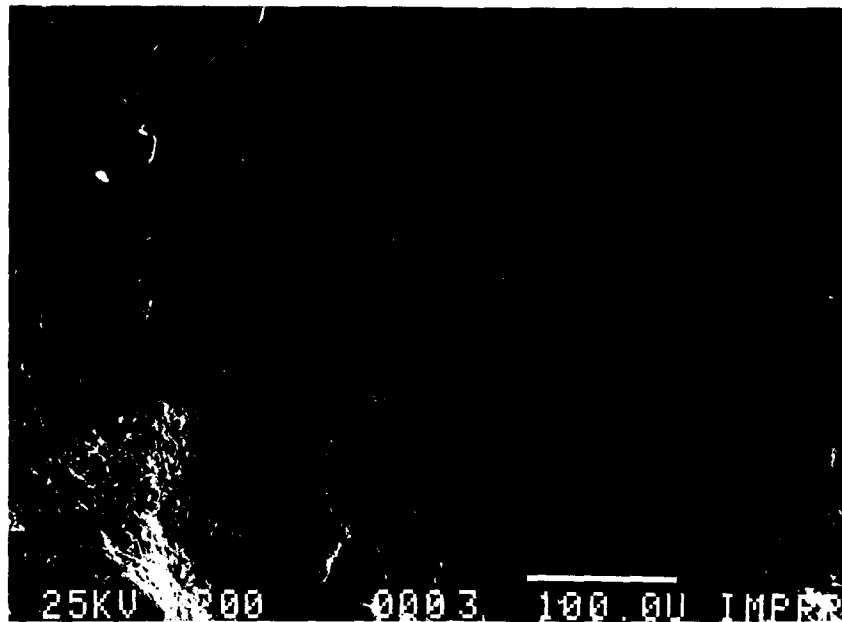


Fig. 14-w. Piedra Remedios consolidada con OH e Impermeabilizada con W 290L (Escala 1:200)

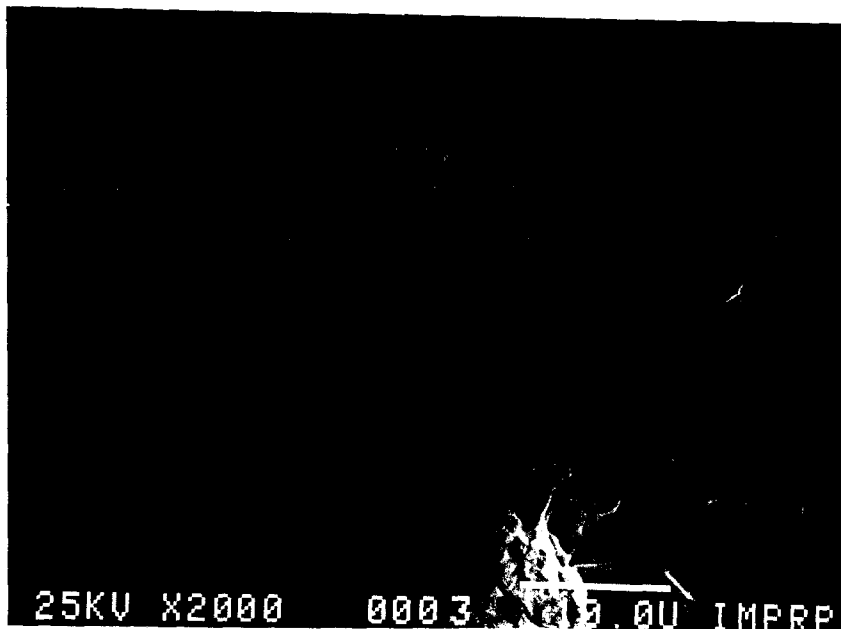


Fig. 14-x. Piedra Remedios consolidada con OH e Impermeabilizada con W 290L (Escala 1:2000)



Fig. 14-y. Piedra de la Gárgola de Tepetzotlán Original.

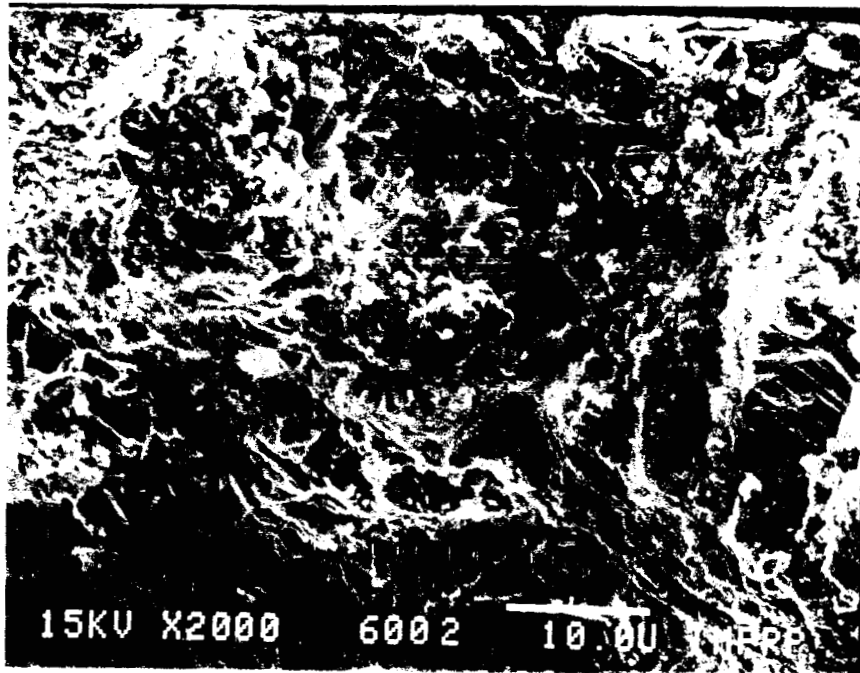


Fig. 14-z. Piedra de la Gárgola de Tepetzotlán consolidada con OH.

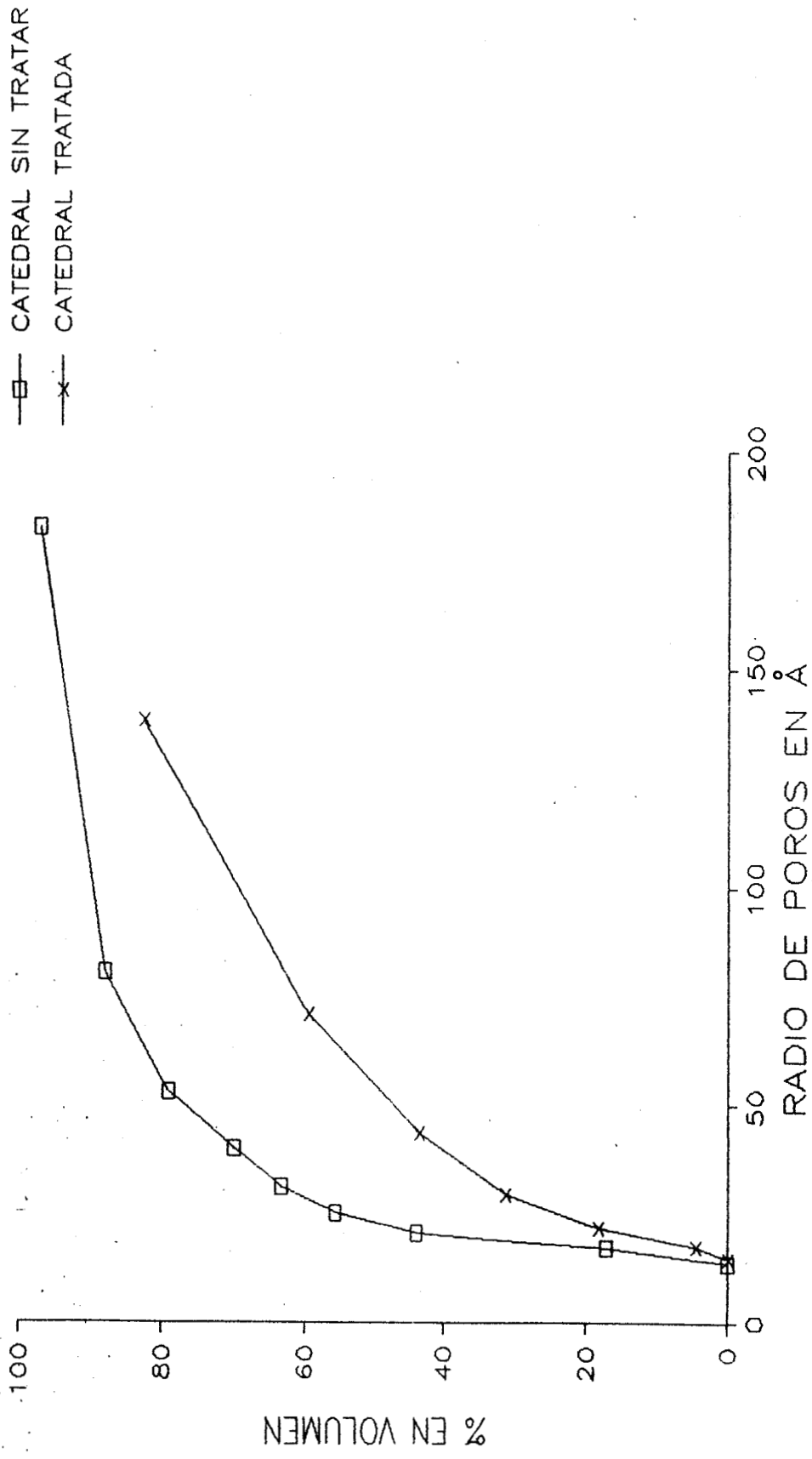


Fig. 15-a. Distribución de Radio de Mesoporos obtenida de Isotermas con Argón.

—□— GARGOLA SIN TRATAR
—x— GARGOLA TRATADA

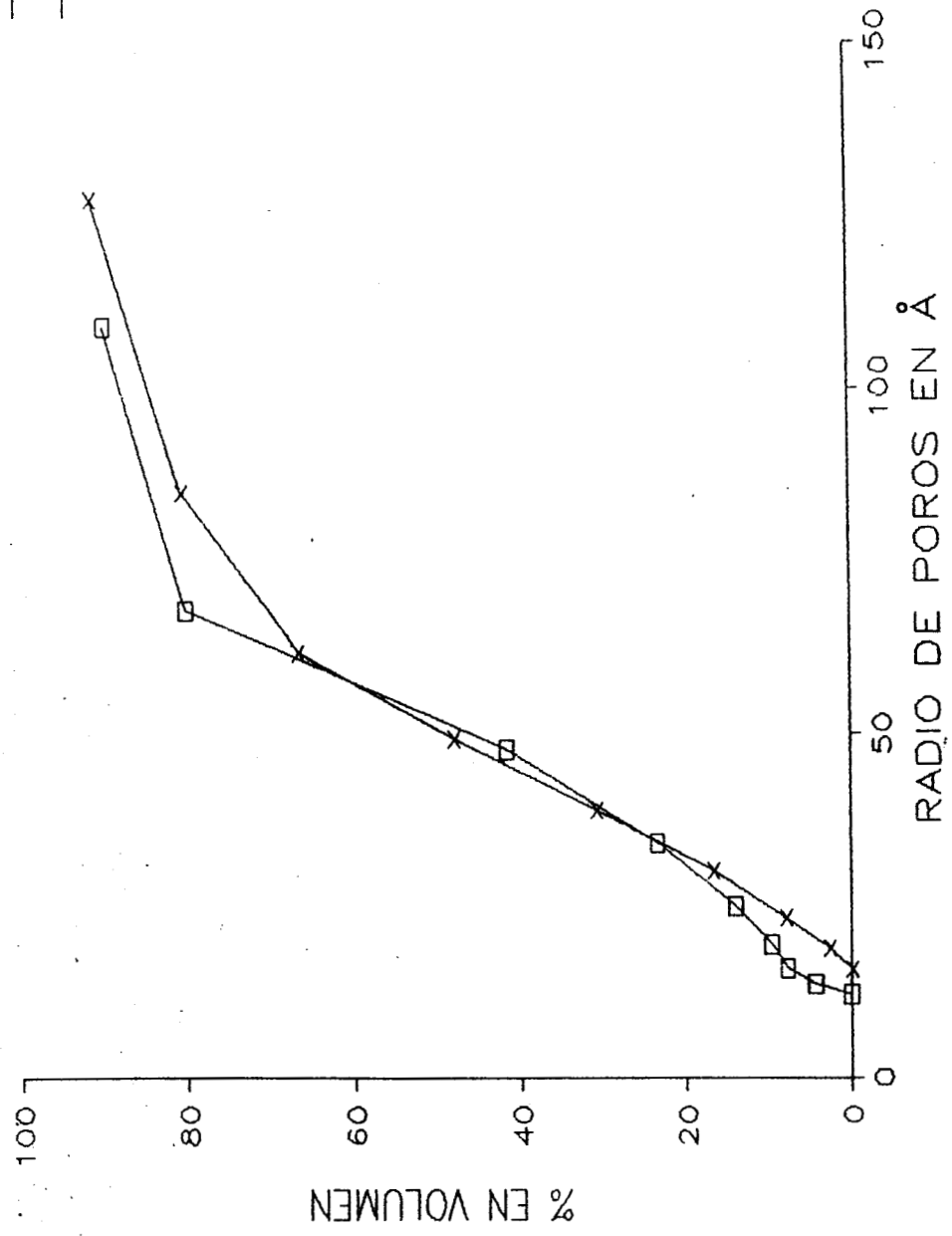


Fig. 15-b. Distribución de Radio de Mesoporos obtenida de Isotermas con Argón.

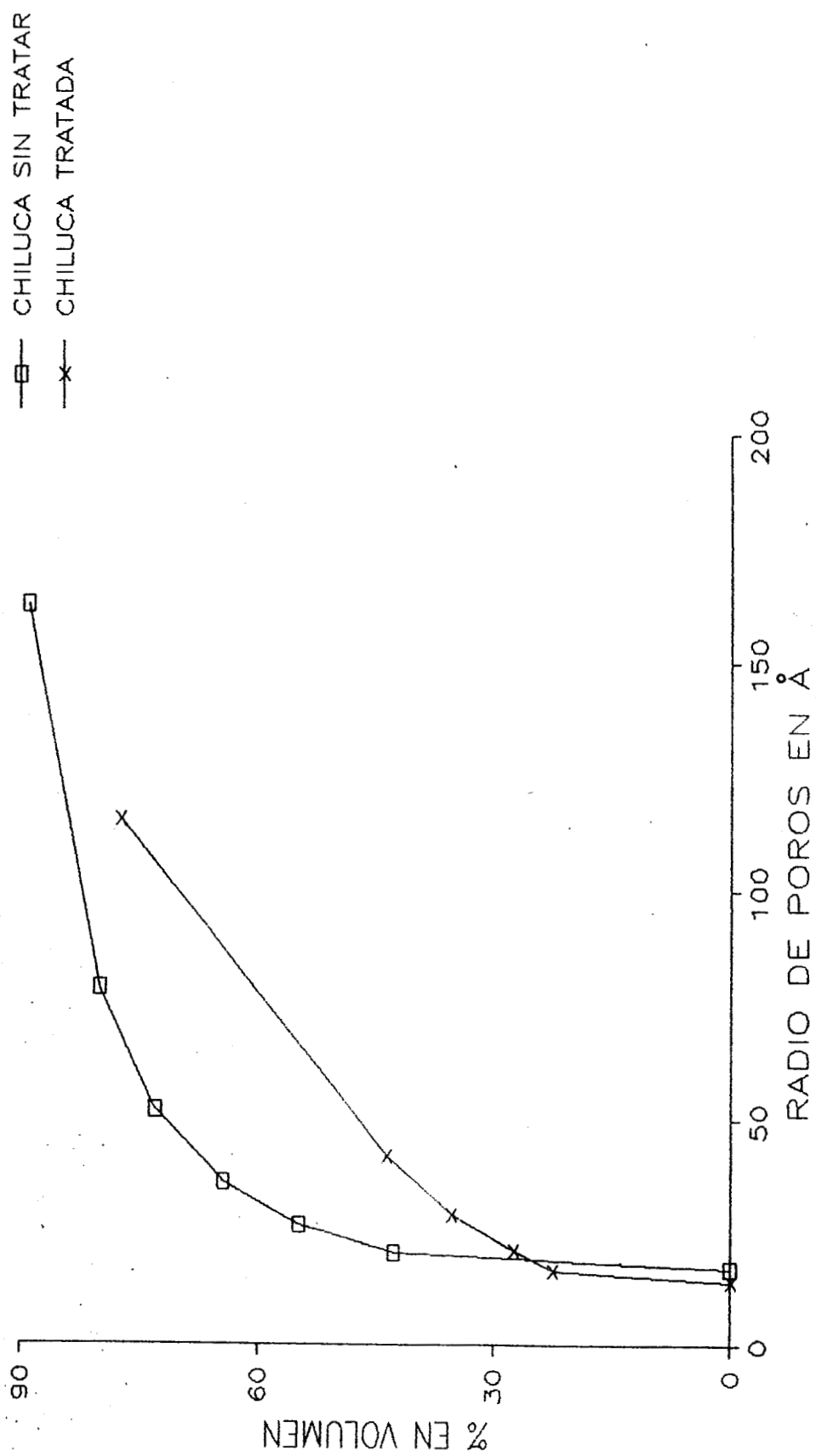


Fig. 15-c. Distribución de Radio de Mesoporos obtenida de Isotermas con Argón.

—□— ROSA SIN TRATAR
—x— ROSA TRATADA

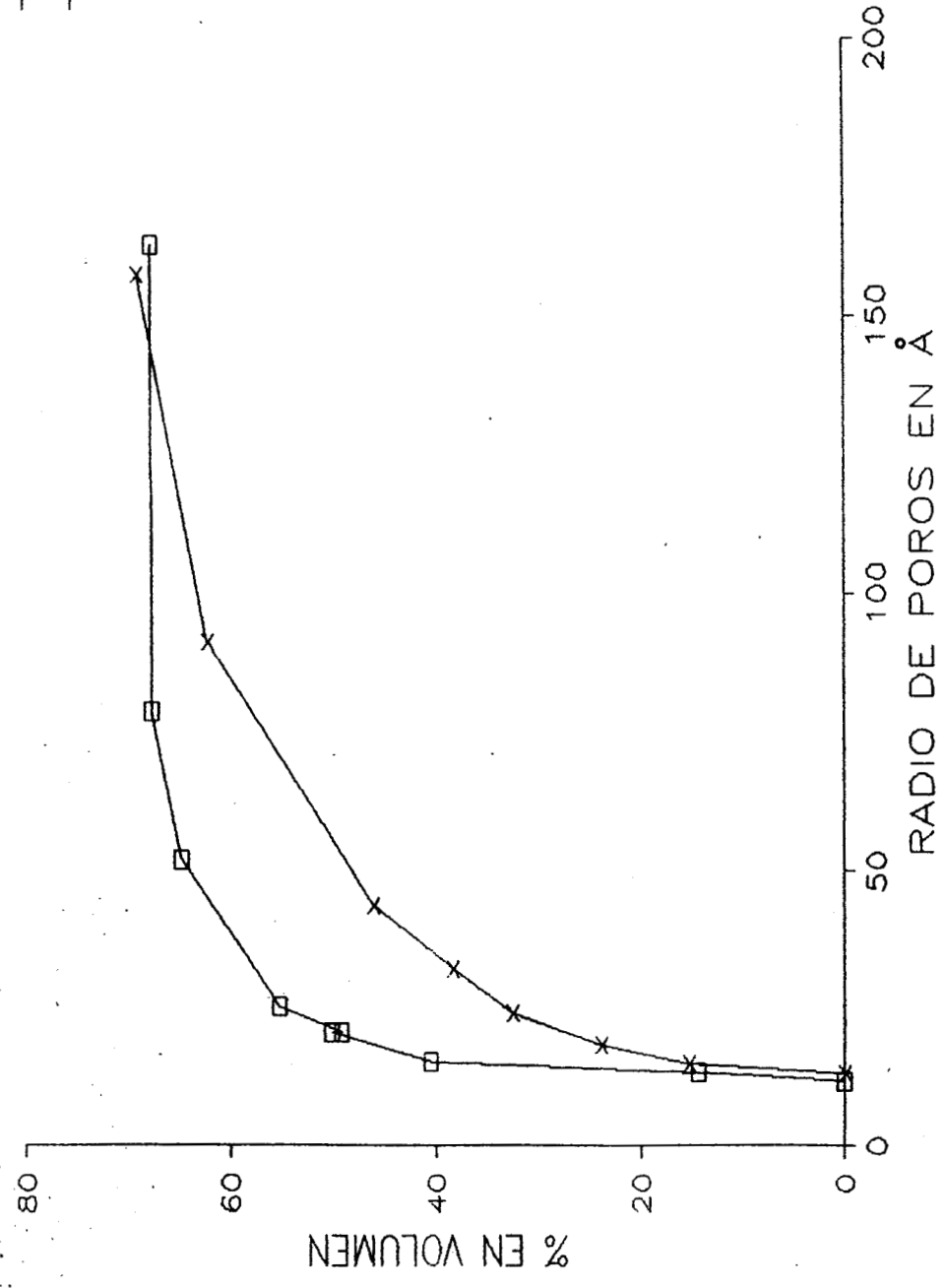


Fig. 15-d. Distribución de Radio de Mesoporos obtenida de Isothermas con Argón.

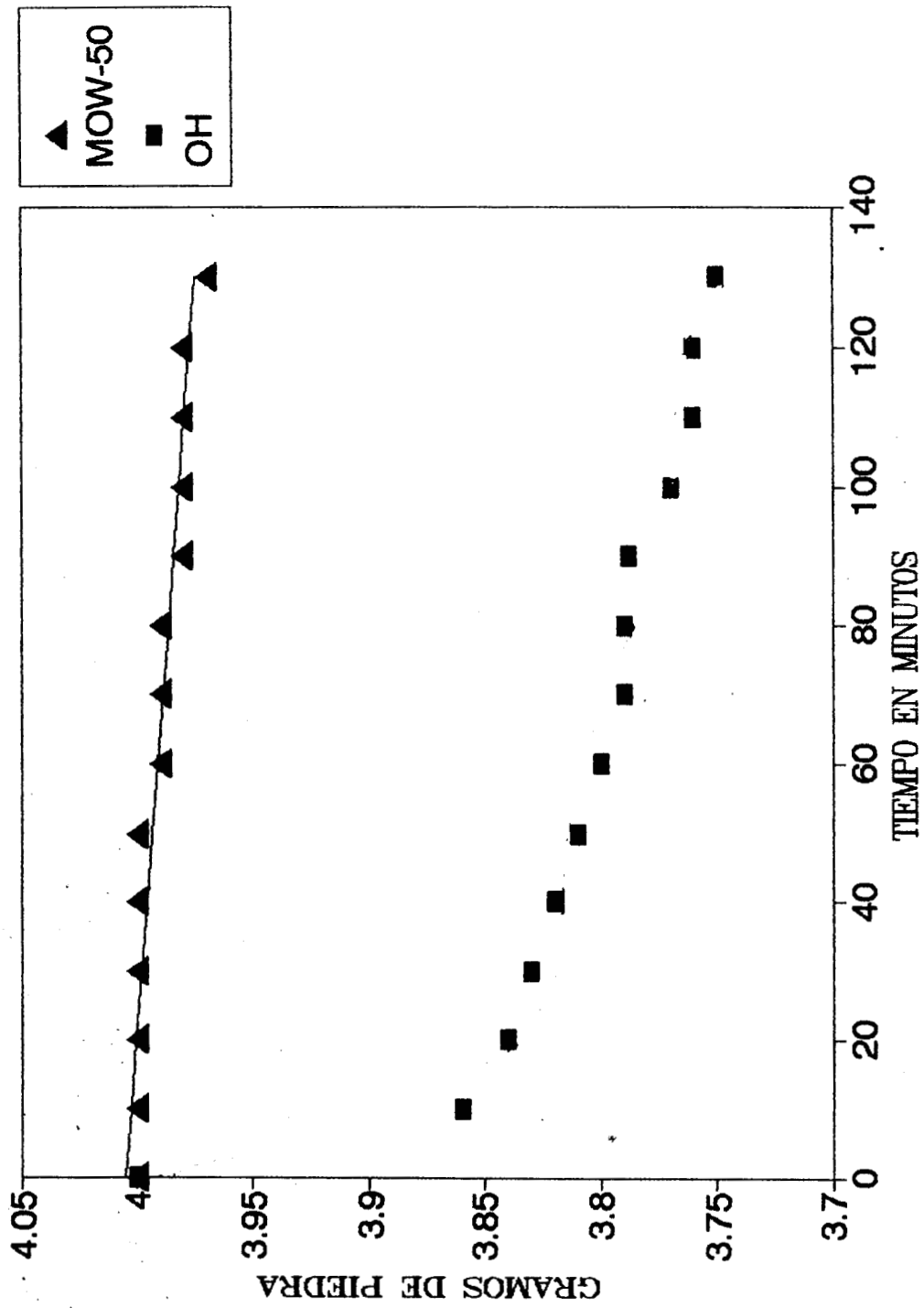


Fig. 16-a Gráfica Tiempo-Gramos de Piedra de la Catedral tratada con H_2SO_4 0.1N.

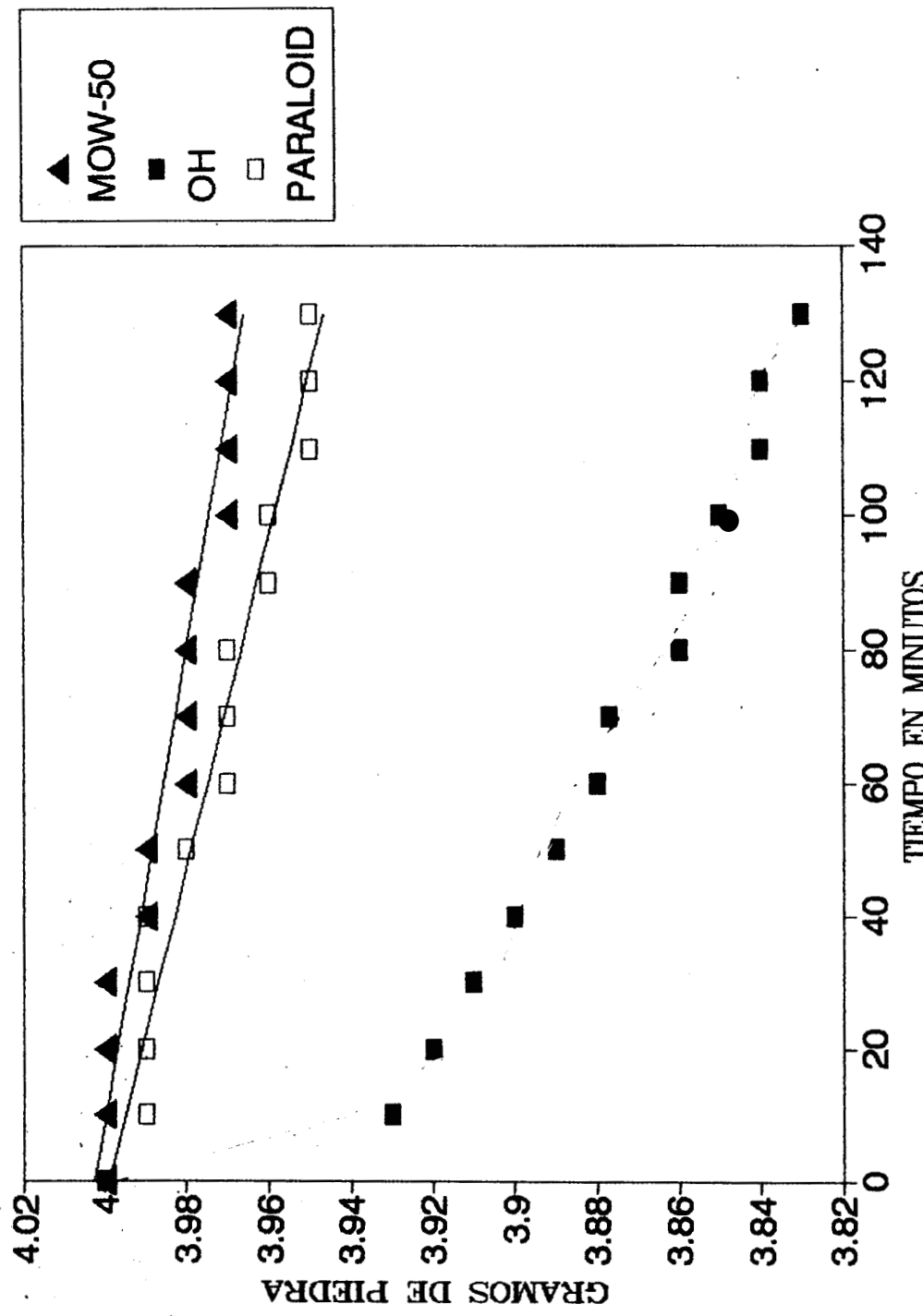


Fig. 16-b Gráfica Tiempo-Gramos de Piedra Chiluca tratada con H_2SO_4 0.1N.

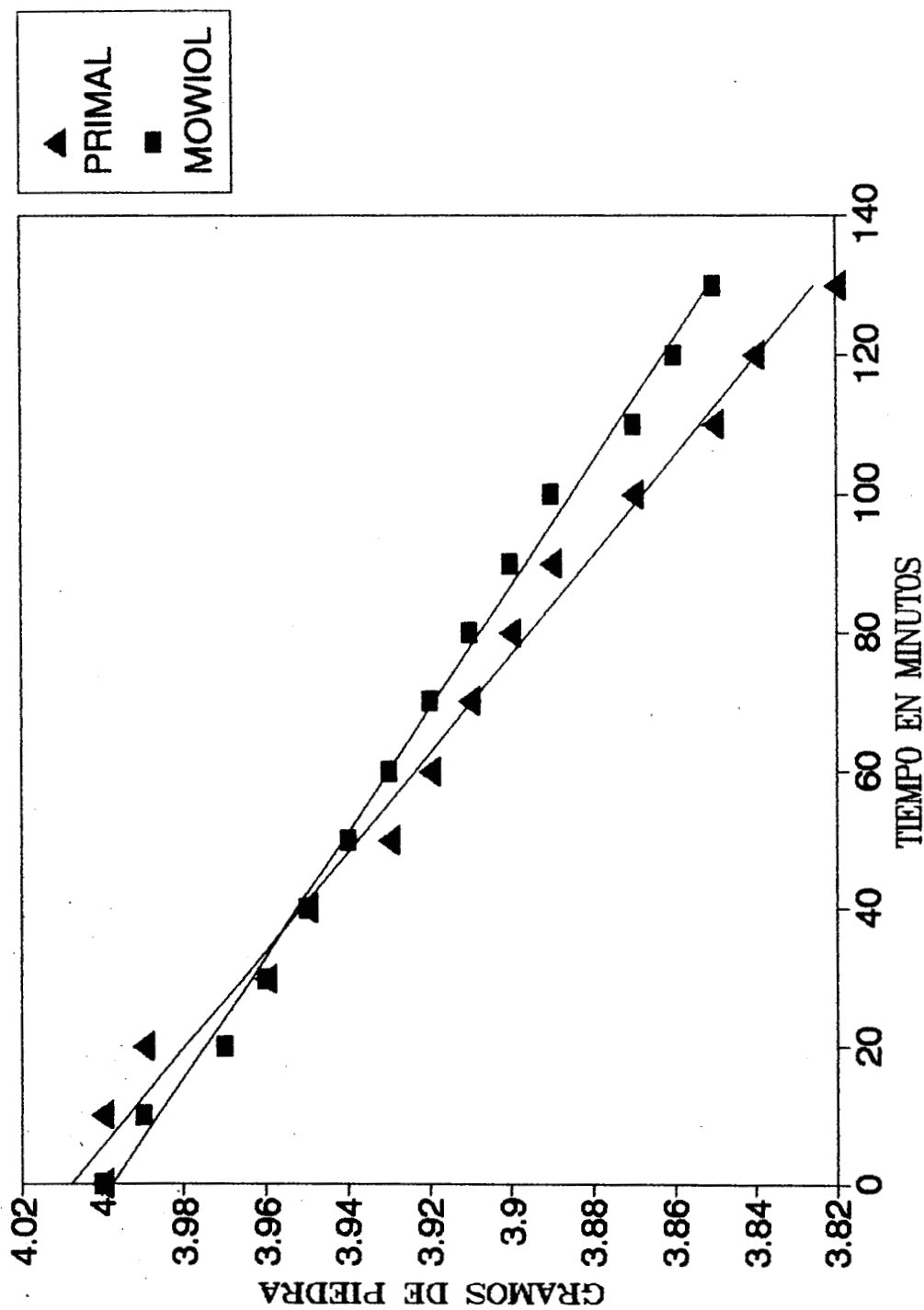


Fig. 16-c Gráfica Tiempo-Gramos de Piedra Remedios tratada con H_2SO_4 0.1N.

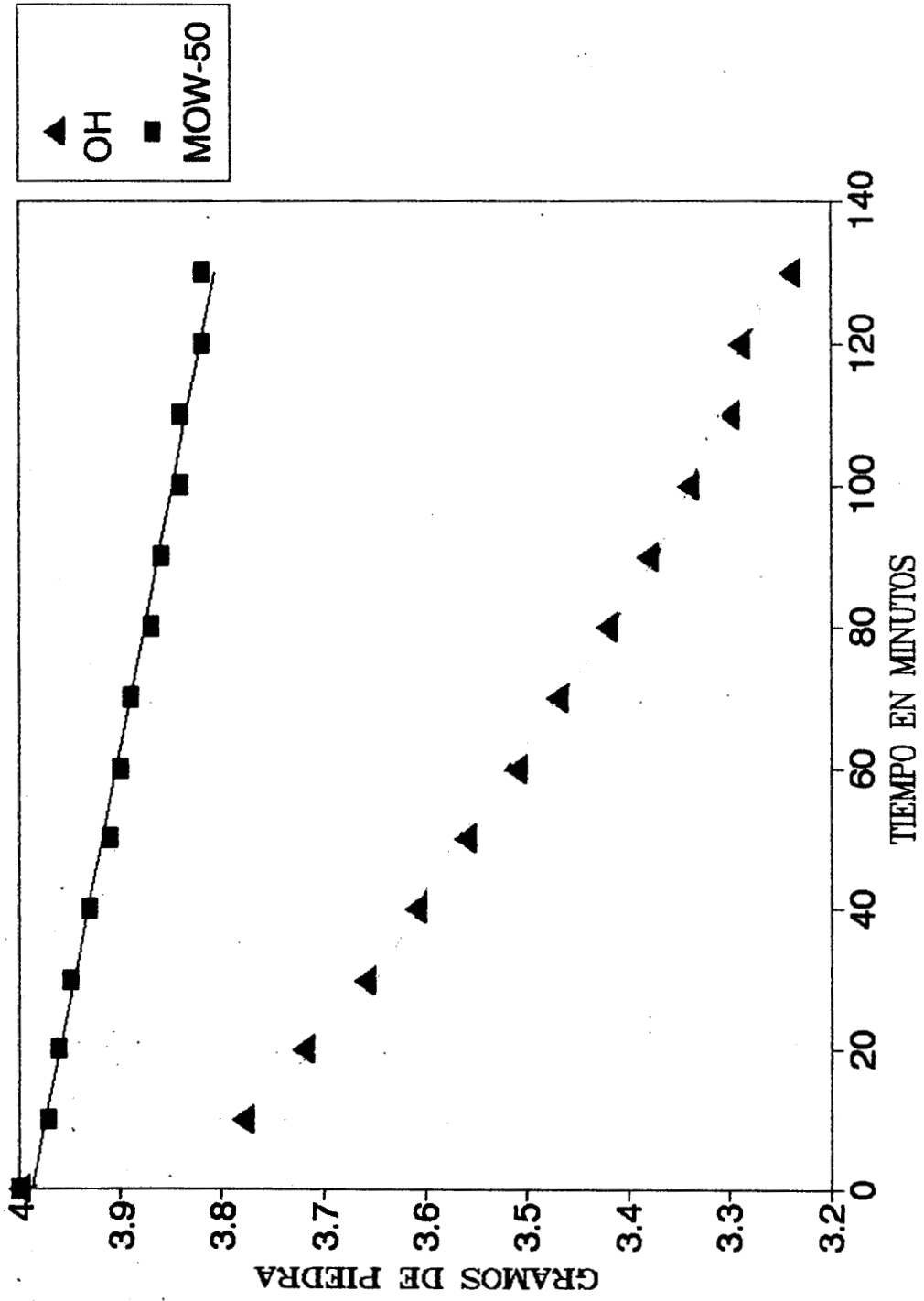


Fig. 16-d Gráfica Tiempo-Gramos de Piedra Deteriorada tratada con H_2SO_4 0.1 N.

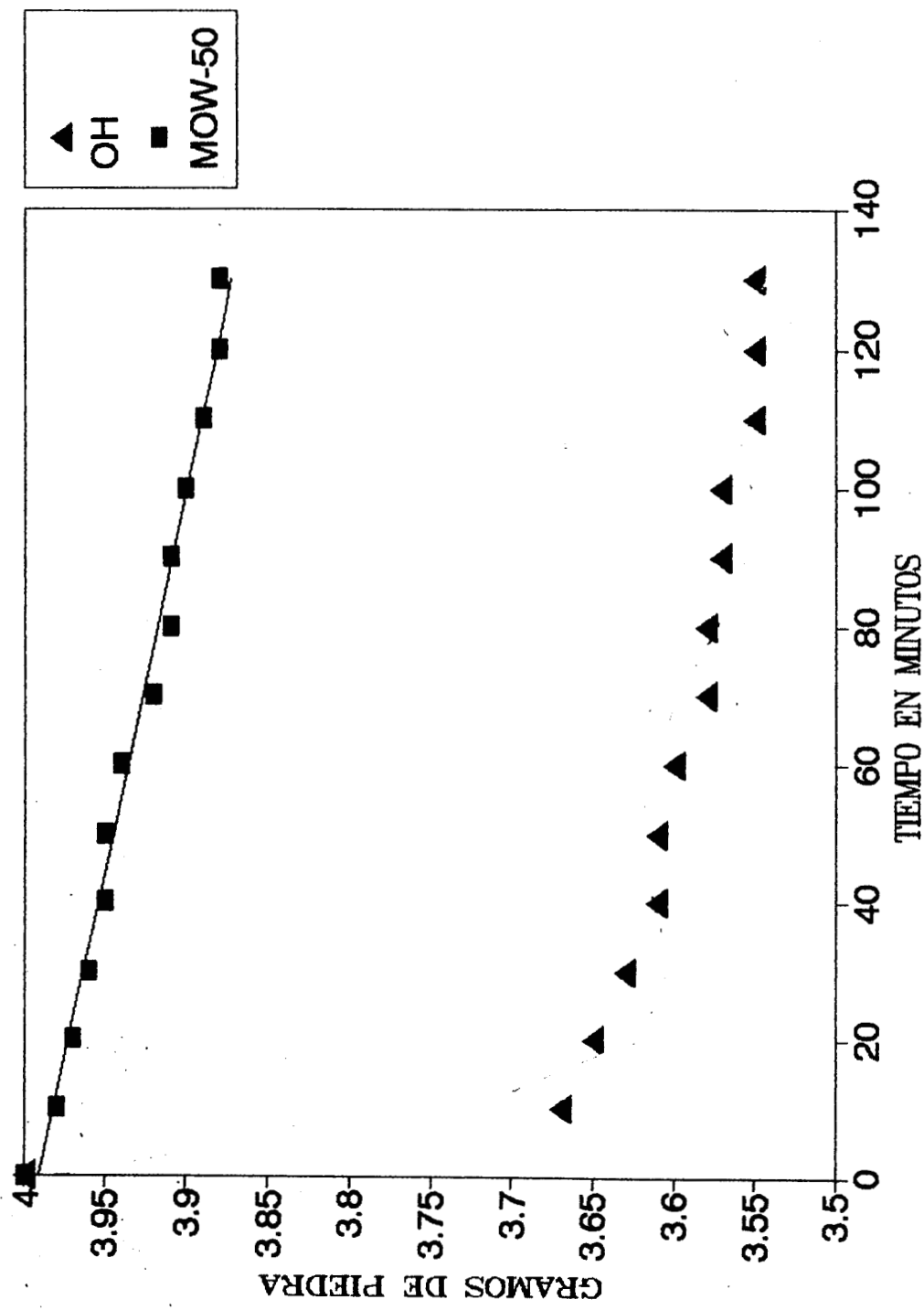


Fig. 16-e Gráfica de Tiempo--Gramos de Piedra de la Gárgola de T. tratada con H_2SO_4 0.1 N.

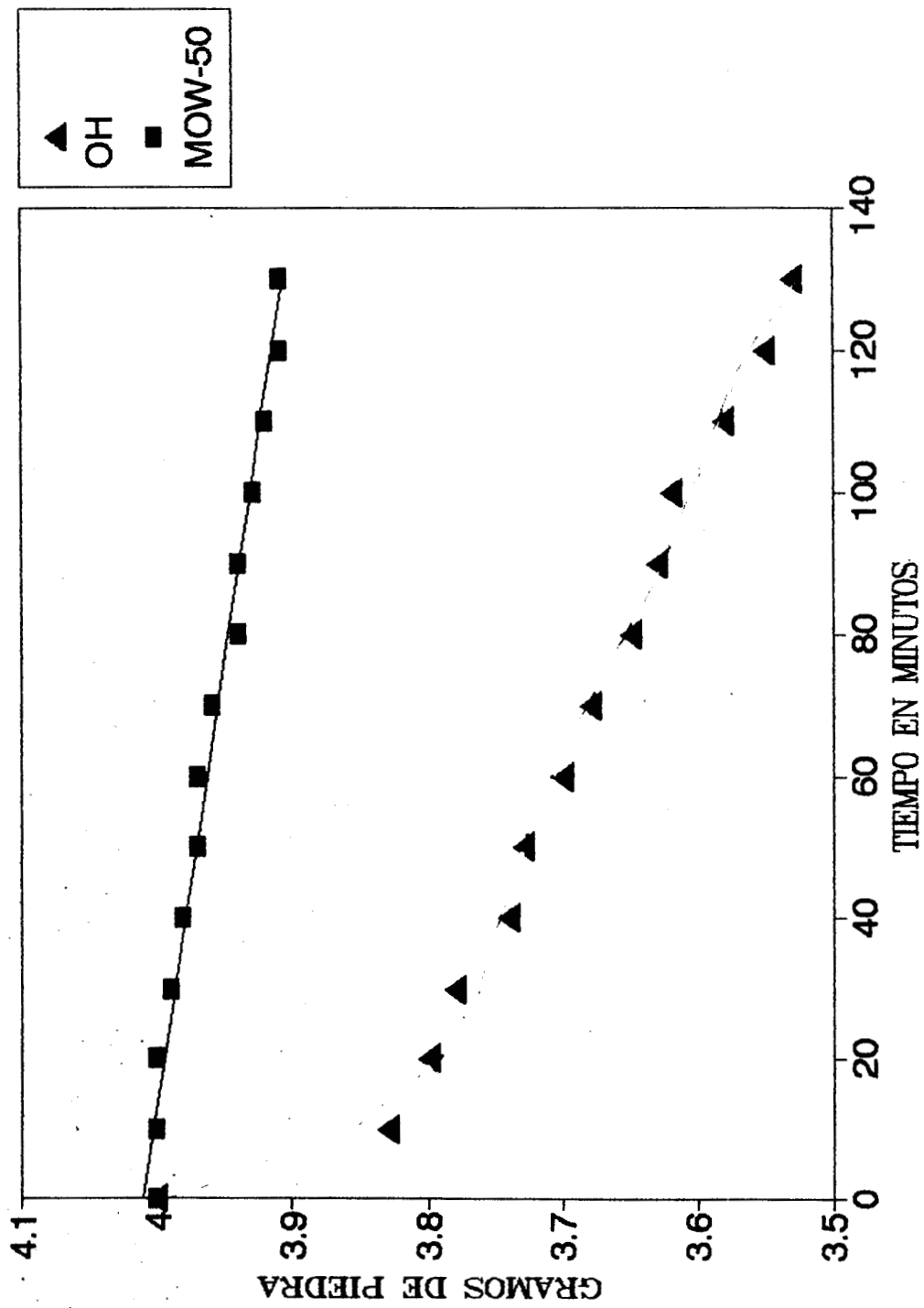


Fig. 16-f Gráfica Tiempo-Gramos de Piedra Rosa tratada con H_2SO_4 0.1N.

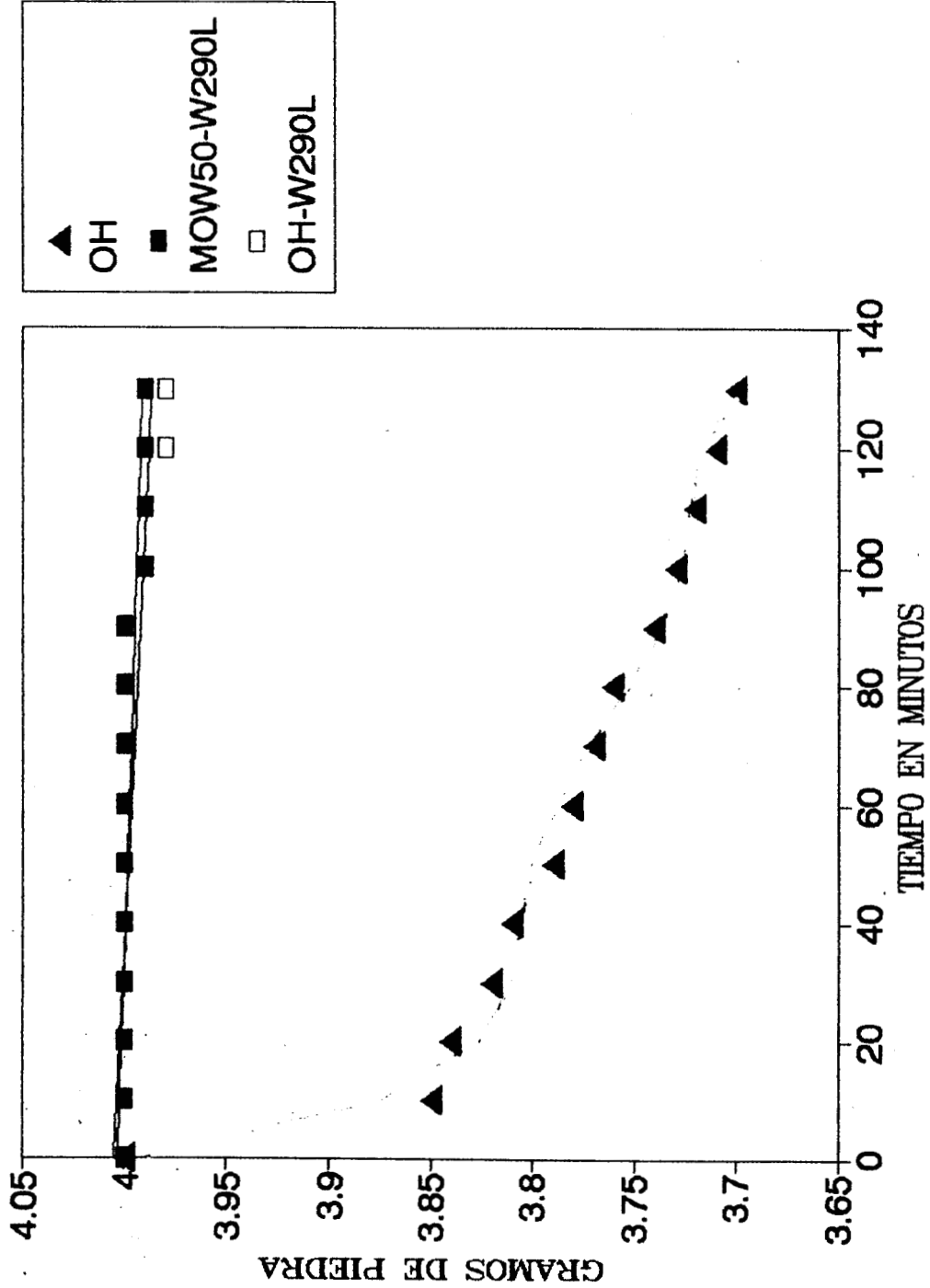


Fig. 16-g Gráfica Tiempo-Gramos de Piedra Remedios tratada con H_2SO_4 0.1N.

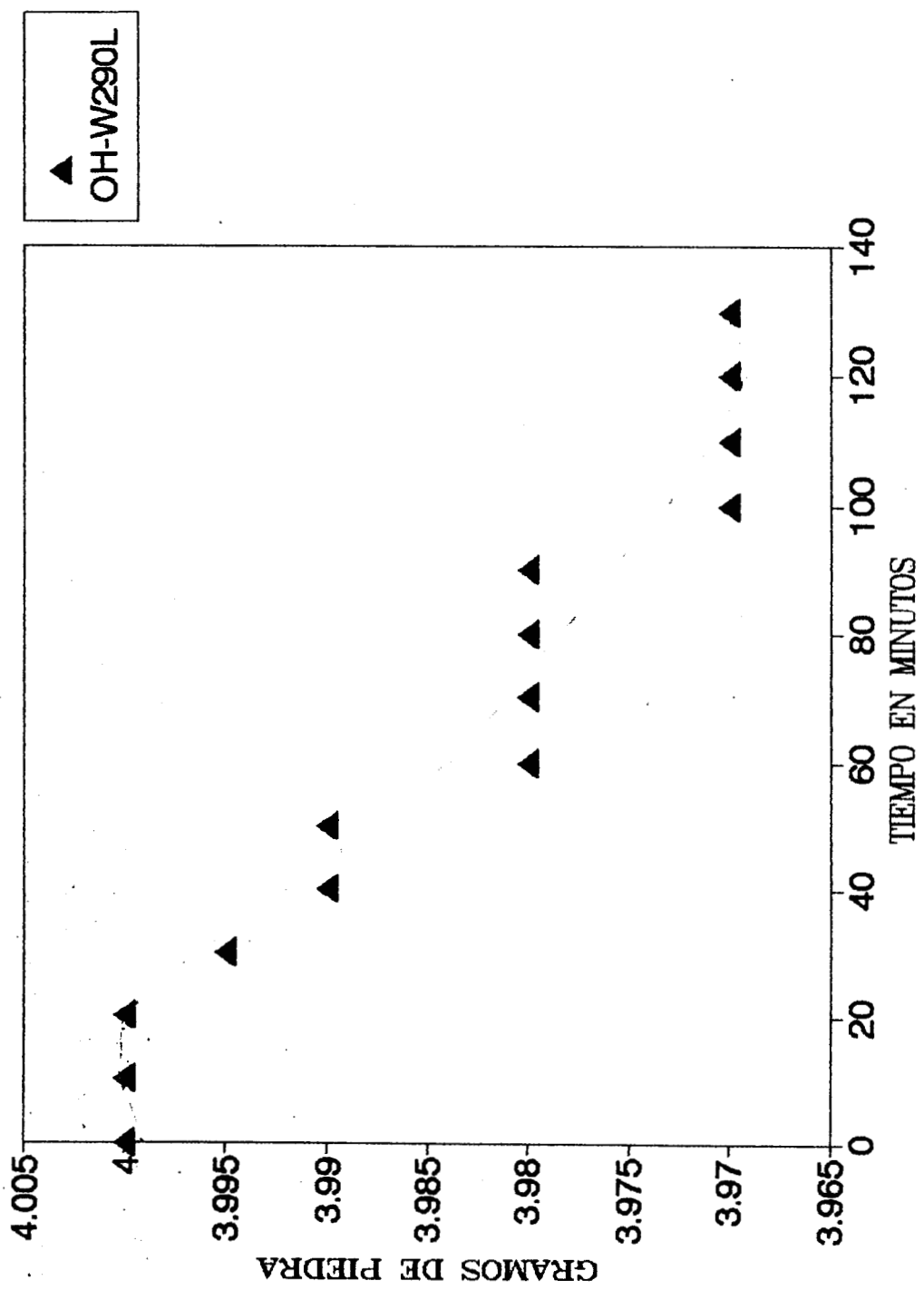


Fig. 16-h Gráfica Tiempo-Gramos de Piedra Chiluca tratada con H_2SO_4 0.1N.

4.14 RESULTADOS DE CADA PIEDRA.

4.141 Piedra Rosa.

En el examen minero-petrográfico se encontró que la piedra Rosa es una toba devitrificada poco densa y muy porosa, constituida por una pasta silícica que es casi en su totalidad tridimita, presenta una capa insana por intemperismo de apariencia orgánica arcillosa y también contiene una pequeña fracción de plagioclasa sódica. En la tabla 11 se observa que la piedra tiene una porosidad muy alta que varía de 40 a 55, la densidad es baja y varía de 1.5159 para la más porosa a 1.6555 para la menos porosa.

En la figura 6-c, se observa que el modelo de núcleo quebradizo predice los resultados experimentales de la cinética de disolución de calcio de la piedra Rosa de Tepetzotlán cuando $W=0$.

En la figura 7-f se observa la isoterma de adsorción obtenida con argón, cuyo volumen adsorbido es el más bajo de las isotermas estudiadas de piedras. En la figura 8-a se observa que el % en volumen de mesoporos de la piedra Rosa es menor que el de Chiluca y que el de Catedral. En la figura 9-b se ve que el % de volumen acumulativo de macroporos de la piedra Rosa es menor que el de la piedra de la Gárgola, pero mayor que el de Remedios. En la figura 10-b se observa que el máximo cambio de volumen con respecto al radio ocurre aproximadamente a 3500 Å al igual que en la piedra de la Gárgola, sin embargo el cambio es mayor para la rosa que para la Gárgola. En la tabla 12 se observa que el área superficial de la piedra es muy baja ($0.3 \text{ m}^2/\text{gr.}$) mientras que en la piedra tratada con ácido sulfúrico 0.1N (tabla 12) aumenta a $1.66 \text{ m}^2/\text{gr.}$

En la tabla 13, del análisis de la piedra por microsonda de Rayos X, se ve que el Al y el Na aumentan en la frontera con respecto al centro de grano de partícula y que el Si, Ca y K disminuyen un poco en la frontera. En las figuras 11-c y 11-d se observa que la estructura de la piedra se parece a la de Chiluca virgen y a la de Catedral (granos de tridimita). Contiene también sustancias amorfas (arcillas) y cristales de calcita.

En la tabla 15, se ve que el % de consolidante aceptado por la piedra Rosa es del 15% para el OH, siguiéndole el Paraloid con 3.1% y el Mowilith 50 con 2.34% y en la tabla 16 se observa que la piedra se obscurece ligeramente con estos consolidantes. En la tabla 17 se observa que la piedra Rosa consolidada con OH adsorbe mayor cantidad de agua que la consolidada con Mowilith 50. En la tabla 18 se ve que la densidad de la piedra Rosa es de

1.6301gr./cm.³, mientras que para la piedra consolidada con OH es de 1.7171gr./cm.³. y para la consolidada con Mowilith 50 es de 1.8125gr./cm.³. En la tabla 19 se observa que el OH penetra 2cm en la piedra Rosa, el Mowilith 50 penetra 1.8 cm, siguiéndole el Primal con 1.75 cm. En la tabla 20 se ven los valores de las constantes del modelo de desgaste físico, para conocer la sensibilidad de la piedra al deterioro, notándose que el Mowilith 50 protege esta piedra mejor que el OH.

En la figura 12-a se ve que la disolución de Ca de esta piedra es rápida. En la figura 12-d se puede ver que la disolución de Mg es aproximadamente de 5ppm. Y es menor que la disolución de la piedra de Remedios que es aproximadamente 12 ppm. , estas cantidades son mucho menores que las de la Gárgola, que disuelve más de 400 ppm. En la figura 12-e se observa que la piedra disuelve 1.5ppm. de Fe , esta cantidad es menor que la disuelta por la piedra de Remedios y que la de la Gárgola. En la figura 12-f, se ve que la piedra Rosa disuelve aproximadamente 17 ppm. de K, siendo mayor la cantidad disuelta que la de Chiluca y que la de Remedios los primeros 70 minutos, pero es menor que la disolución del K en la Gárgola que llega a disolver aproximadamente 25 ppm.

En la figura 13-c se ve que la piedra sin consolidar tiene un decremento a lo largo de la partícula, disminuyendo el desgaste de la piedra los consolidantes empleados y resultando en esta prueba mejor el Mowilith 50, y en segundo lugar el OH. En la figura 14-p se ve que la piedra consolidada con Mowilith 50, tiene la estructura muy similar a la piedra sin consolidar (figura 14-h). En la figura 14-o se observa que la piedra consolidada con OH tiende a conservar la misma morfología, sin embargo aparecen algunos bloques con fisuras de gel de sílice.

En la figura 15-d, se observa que la piedra Rosa tratada con ácido sulfúrico 0.1N disminuye el % en volumen de mesoporos con respecto a la piedra sin tratar. También en la figura 16-f se puede ver que la piedra consolidada con OH y tratada con ácido sulfúrico 0.1N, sufre un desgaste de aproximadamente 4.25% en la superficie, y la piedra consolidada con Mowilith 50 conserva su eficiencia.

4.142 Piedra de Remedios.

En el estudio minero-petrográfico de la piedra de Remedios (tomada de la cantera) se encontró que es una toba devitrificada que contiene cristobalita, arcillas porosas, hornblenda y

feldespatos sódicos. En la tabla 11 se ve que la porosidad de ésta es aproximadamente de 38 con una densidad de 1.555 y una permeabilidad de 16.6 mdarcy .

En la figura 6-d se observa que el deterioro de la piedra de Remedios puede describirse con el modelo de núcleo quebradizo cuando hay control de difusión y $W=1$.

En la figura 7-d la isoterma para la piedra de Remedios, se ve que sigue más o menos la misma tendencia de la piedra deteriorada que se muestra en la figura 7-c.

En la figura 8-b se observa que el % en volumen de mesoporos de la piedra de Remedios es ligeramente mayor que el de la piedra Deteriorada. En la figura 9-a de las curvas de distribución de volumen acumulativo de macroporos, se observa que la piedra de Remedios tiene menor volumen acumulativo de macroporos que la de Catedral y la de Chiluca. Y en la figura 9-b se ve que la piedra de Remedios tiene menor volumen acumulativo de macroporos que la piedra Rosa y que la piedra de la Gárgola. En la figura 10-a se observa que hay un pequeño cambio de volumen con respecto al radio de macroporos a aproximadamente 10500 Å que es el mismo radio a que ocurre el cambio en la piedra Chiluca. En la figura 10-b se ve que el cambio de volumen con respecto al radio es menor en la piedra de Remedios que en la de la Rosa y que en la de la Gárgola. En la tabla 12 se observa que el área de superficie (BET) de la piedra de Remedios es más o menos del orden de la Deteriorada de Tepetzotlán.

En la tabla 13 se ve para la piedra de Remedios que el K y el Si no cambian en el centro y en la frontera de grano, el Al y el Na aumentan en la frontera con respecto al centro y el Ca y el Fe disminuyen en la frontera con respecto al centro. En la figura 11-f se ve la morfología de la piedra de Remedios y en la (figura 11-e) la de piedra Deteriorada, notándose que tal tuvieron la misma morfología en otro tiempo, ya que en ambas piedras se observan cristales alargados de yeso (CaSO_4) y de cristobalita. , sin embargo, en la actualidad la Deteriorada es amorfa.

En la tabla 15 se observa que el % de consolidante OH aceptado para la piedra de Remedios es de 9.42%, el 0.99% es aceptado de Mowiol y el 0.79% del Paraloid y Mowilith 50. En la tabla 16 se ve que el OH obscurece la piedra, el Paraloid la obscurece ligeramente, el Mowilith 50 la amarilla y los otros consolidantes no afectan al color de la piedra de Remedios. En la tabla 17 se observa que el OH absorbe mayor cantidad de agua que el Mowilith

50 y menor cantidad de agua de los consolidantes estudiados. En la tabla 18 se ve que la densidad de la piedra sin tratar es de 1.555gr./cm.³ y la densidad de las piedras consolidadas es aproximadamente del orden de 2gr./cm.³, siendo la consolidada con OH un poco menor (1.956gr./cm.³). En la tabla 19 se ve que el consolidante que penetra más en la piedra es el Mowilith DM1H, siguiéndole el Primal y el OH. En la tabla 20 se observan los valores de las constantes en el modelo de desgaste, notándose que las piedras consolidadas son menos sensibles al deterioro que las piedras no consolidadas ya colocadas en Tepetzotlán.

En la figura 12-a se muestra que la disolución de calcio es más alta en la piedra de Remedios que es la mas sensible al deterioro siguiéndole la Rosa, la de Catedral y la de Chiluca. En la figura 12-d se ve que la piedra de Remedios y rosa disuelven aproximadamente 10ppm de Mg mientras que la Gárgola disuelve aproximadamente 430 ppm. En la figura 12-e se observa que la disolución de Fe en esta piedra aumenta hasta tener 18 ppm. En la figura 12-f se ve que la disolución de K aumenta hasta tener un máximo de 23 ppm, descendiendo posteriormente a 15ppm., tiene mayor disolución de K que la Chiluca y menor que la de la Gárgola. La piedra de la Gárgola presenta gran disolución de Ca, Mg, Fe y K debido a que es una piedra calcítica y al disolverse el CaCO₃ también se disuelven los otros elementos que la constituyen debilitando grandemente su resistencia.

En la figura 13-d aparece un cambio con respecto a los resultados anteriores, ya que antes de impermeabilizar con W290L se observaba en la prueba de desgaste físico que el OH era mejor que el Mowilith 50, sin embargo, el impermeabilizante logra mejorar el Mowilith 50 y el OH logrando aumentar grandemente la resistencia a la abrasión, además en la piedra sin consolidar se nota que se desgasta aproximadamente el 10% y que el desgaste es mas rápido en la superficie y va siendo más lento a medida que se reduce el interior de las partículas. En la figura 14-t se observa que la piedra consolidada con OH tiene la misma microestructura que la de la piedra sin consolidar (figura 14-s), y en las figuras 14-u y 14-v se ve que en la piedra de Remedios consolidada con Mowilith 50 e impermeabilizada con W290L se forma una capa en los granos de la piedra conservando más o menos la estructura original. En la figura 14-w se observa también que la piedra consolidada con OH e impermeabilizada con W290L más o menos conserva la microestructura original, pero al enfocar con mayor aumento (figura 14-x) se puede ver que existe una capa recubriendo los granos, que se disminuye la porosidad y cambia un poco la estructura, ya que no se observan muy bien los granos de tridimita como en la estructura original. En la figura 16-c se observa que la piedra consolidada con OH y tratada con ácido sulfúrico 0.1N disminuye su resistencia al desgaste grandemente, siendo esto más evidente en la superficie. Este efecto se observa también en la piedra consolidada con Mowiol y Primal, pero con un

desgaste regular en toda la partícula y menor que en la consolidada con OH. Y en la figura 16-g se ven las piedras consolidadas con OH o Mowilith 50, cuando se impermeabilizan con W290L y se tratan con H_2SO_4 0.1N, observando que el OH disminuye su eficiencia deteriorándose la piedra principalmente en la superficie y el Mowilith 50 se conserva como buen consolidante.

4.143 Piedra de la Gárgola.

Se encontró de acuerdo al estudio minero-petrográfico, que la piedra de la Gárgola de Tepotzotlán que es una toba híbrida inconsolidada y muy porosa con matriz de carbonatos y dolomita en sus bordes interiores y además contiene arcillas y vidrio. En la tabla 8 se observa que la porosidad de la Gárgola varía de 34 a 40 y que tiene una densidad que varía de 1.3 a 1.6 y aunque no fue posible determinar la permeabilidad, por el tipo de piedra se espera que sea bastante permeable.

En la figura 5-e se ve que el modelo de núcleo quebradizo representa bien los datos experimentales de deterioro de la piedra de la Gárgola cuando hay control de difusión y $W=0.2$

En la figura 7-e se puede ver en la isoterma obtenida con argón que a alta presión del adsorbato hay una adsorción y desorción alta. En la figura 8-b se puede ver que la piedra de la Gárgola de Tepotzotlán tiene mayor % en volumen de mesoporos entre 50 y 170 Å que la piedra de Remedios y la deteriorada de Tepotzotlán. En la figura 9-b se observa que la piedra de la Gárgola tiene mayor volumen de macroporos que la Rosa y ésta a su vez que la de los Remedios. En la figura 10-b se observa en la piedra de la Gárgola que el mayor cambio de volumen con respecto al radio ocurre aproximadamente a 3500 Å al igual que en la piedra Rosa. En la tabla 12 se ve que el área superficial (BET) para la piedra de la Gárgola (calcítica) es menor cuando ésta se trata con ácido sulfúrico, lo cual es lo contrario de lo que ocurre en las otras piedras (silícicas).

En la figura 11-a se observan granos de calcita (redondos y blancos) y cristales reprecipitados de calcita (forma trapezoidal de mayor tamaño que los normales), éstos últimos probablemente correspondan al contaminante amarillo que se observó en la piedra. En la figura 11-b que corresponde a una piedra con contaminante negro, se observan granos de calcita y algunos cristales tendiendo a ser amorfos los cuales probablemente sean arcillas.

En la tabla 15 se observa que el % de consolidante OH aceptado por esta piedra es del 13%, siguiéndole el Paraloid con 1.18% y

el Mowilith 50 con 0.85%. En la tabla 16 se nota que el OH obscurece la piedra, el Paraloid la obscurece ligeramente y el Mowilith 50 no la cambia. En la tabla 17 se observa que la piedra consolidada con OH absorbe mayor cantidad de agua y la consolidada con Mowilith 50 absorbe menor cantidad de agua. En la tabla 18 se observa que la densidad de piedra sin consolidar es de 1.4689gr./cm.³ mientras que para la consolidada con OH es de 1.6925gr./cm.³ y para la consolidada con Mowilith 50 es de 1.8159gr./cm.³. En la tabla 19 se observa que los consolidantes que más penetran en la piedra son el Primal, el Mowilith DM1H y el Mowiol, siguiéndole el OH, el Paraloid y el Mowilith 50. En la tabla 20 se ven los valores de las constantes del modelo de desgaste, notándose que esta piedra es muy sensible al deterioro. En la figura 12-b se observa que la disolución de calcio es aproximadamente 16 veces más que en las otras piedras y esto ocurre en un tiempo 5 veces más pequeño.

En la figura 12-c se observa que la disolución de Al en esta piedra aumenta aproximadamente a 28 ppm. y posteriormente disminuye. En la figura 12-d se observa que las ppm. de Mg disueltas aumentan a 100ppm. en los primeros 50 min. y a los 90 min. presenta un máximo de 400 ppm., además en ésta piedra se disuelve mucho más cantidad de Mg. que en la piedra Rosa y en la de Remedios. En la figura 12-e se observa que hay una disolución de Fe de esta piedra de aproximadamente 14 ppm. a los 75 min. y posteriormente disminuye, lo cual no ocurre con las piedras Rosa y de Remedios ya que a los 75 min. la piedra de Remedios disuelve 6 ppm. y la Rosa disuelve 1 ppm., nótese que la disolución del Fe de la piedra Rosa y de la piedra de Remedios fueron en aumento. En la figura 12-f se observa que en la piedra de la Gárgola se disuelve aproximadamente hasta 25 ppm. de K, es notorio también que se disuelve mayor cantidad de K que en las piedras: Rosa, Chiluca y Remedios, y esta última presenta un máximo a aproximadamente 23 ppm. de K. En la figura 13-e se observa que la piedra más resistente al desgaste es la consolidada con OH siguiéndole el Mowilith 50 y el Primal, y se nota que el desgaste ocurre a medida que pasa el tiempo de igual manera en la superficie que en el interior de la piedra.

En las figuras 14-y y 14-z se puede observar que la microestructura de la piedra consolidada con OH es muy similar a la microestructura de la piedra original. En la figura 15-b se observa que el % en volumen de mesoporos es ligeramente mayor en la piedra sin tratar que en la tratada con H₂SO₄ 0.1N. En la figura 16-e se observa que la piedra consolidada con OH y tratada con H₂SO₄ 0.1N, tiene un desgaste drástico en la superficie, lo cual no ocurre con la piedra consolidada con Mowilith 50 que más o menos conserva su eficiencia.

4.144 Piedra Deteriorada.

En el estudio minero-petrográfico se encontró que la piedra Deteriorada de Tepetzotlán es una toba híbrida que presenta gran deterioro, se parece en composición a la piedra Rosa. Contiene tridimita en mayor cantidad, y montmorillonita, plagioclasa y vidrio en menor cantidad, lo cual se puede ver en la tabla 10. En la tabla 11 se ve que la porosidad de esta piedra varía de 30 a 35 y su densidad de 1.36 a 1.55, y además tiene una permeabilidad de 12 mdarcy.

En las figuras 7-c y 7-d se ve que la isoterma obtenida con argón para la piedra Deteriorada tiene aproximadamente igual forma de adsorción y desorción con excepción del final de la desorción, que la piedra de Remedios (figura 7-d). En la figura 8-b de la distribución de mesoporos obtenida con argón, se ve que el % en volumen de mesoporos de la piedra Deteriorada es ligeramente menor que el de Remedios. En la tabla 12 se observa que el área de superficie BET de la piedra Deteriorada es de 2.87gr./cm.³. En la tabla 13, del análisis por microsonda de Rayos X, se ve que el Al, Si y K aumentan en la frontera del grano con respecto al centro y el Ca disminuye en la frontera. En la figura 11-e se observan cristales de yeso (CaSO₄) y estructura amorfa tal vez por la presencia de arcillas, sin embargo, al comparar con la figura 11-f (estructura de la piedra de Remedios) se ve que tal vez antes de intemperizarse la piedra Deteriorada de Tepetzotlán tuvo la misma morfología que la de Remedios.

En la tabla 15 se observa que la piedra deteriorada acepta 14.8% de OH, siguiéndole el Mowilith DM1H con 2% , el Primal con 1.54% y el Mowilith 50 con 1.5%. En la tabla 16 se ve que el OH oscurece la piedra, el Mowilith 50 la amarilla y el Mowiol y el Paraloid oscurecen la piedra ligeramente. En la tabla 17 se ve que la absorción de agua en la piedra consolidada con OH es de mas baja (1.00gr/5gr de muestra), con Paraloid de 0.93, con Mowilith DM1H de 0.96 y con Mowilith 50 de 0.98. En la tabla 18 se ve que la densidad de la piedra sin consolidar es de 1.4193gr./cm.³, de la piedra consolidada con Paraloid de 1.5789gr./cm.³, con Mowiol de 1.5973gr./cm.³, con Primal de 1.6085gr./cm.³, con OH de 1.7371gr./cm.³ y con Mowilith 50 de 1.7314gr./cm.³. En la tabla 19 se ve que la penetración de consolidante en la piedra es mayor para el OH siguiéndole el Paraloid, el Primal, el Mowilith 50 y el Mowilith DM1H. En la tabla 20 se ve de acuerdo a los valores de las constantes del modelo de desgaste físico, que esta piedra es la más susceptible al deterioro de las piedras estudiadas. En la figura 13-f se ve que la piedra sin consolidar cae más rápido en la superficie y en el interior más lento, este decaimiento es aproximadamente del 50% y al consolidar la piedra se disminuye el desgaste a la

abrasión, los mejores consolidantes fueron el Mowilith 50 y el OH, siguiéndole el Mowilith DM1H, el Primal, el Mowiol y el Paraloid. En la figura 14-q se observa que la microestructura de la piedra deteriorada original es muy parecida a la que se obtiene de la piedra consolidada con OH (figura 14-r), ya que sólo está recubierta la superficie de los cristales y de las sustancias amorfas, dejando muy pequeñas fisuras para la evaporación del vapor de agua. En la figura 16-d se ve que la piedra deteriorada tiene mayor desgaste en la superficie que en el interior y además que la eficiencia del OH como consolidante disminuye y la del Mowilith 50 se mantiene como buen consolidante, se espera que mejore el OH con W290L lo cual no se comprobó por falta de muestra.

4.145 Piedra de Chiluca.

Del estudio minero-petrográfico se obtiene que la piedra Chiluca virgen (tomada de la cantera) es una andesita porfídica, constituida principalmente por andesina en un 85% y contiene además un 6% de augita en buen estado. En la tabla 11 se observa que la piedra tiene una porosidad entre 15% y 17% y una densidad aproximadamente de 2.23gr./cm³, esto es del orden de la piedra de la Catedral sin embargo, se puede observar que la permeabilidad es de 0.1 mdarcy y ésta es mas pequeña que la de la Catedral, que va de 0.23 a 0.93 mdarcy.

En la figura 5-b se observa que los datos experimentales de disolución de Ca son congruentes con el modelo de núcleo quebradizo con control de difusión cuando $W=0$.

En la figura 7-b se observa que la isoterma obtenida con Ar de la piedra Chiluca tiene aproximadamente la misma tendencia que la de la Catedral (figura 7-a), sólo que el volumen adsorbido es mayor en la Chiluca que en la Catedral. En la figura 8-a se ve que el % en volumen de mesoporos de la Catedral es mayor que el de la Chiluca. En la figura 9-a de la distribución de macroporos obtenida con el porosímetro de mercurio, el volumen acumulativo de macroporos es mayor para la piedra de la Catedral que para la piedra de Chiluca hasta aproximadamente 20 000 Å y para radios mayores es ligeramente mayor el volumen acumulativo de la Chiluca. En la figura 10-a se aprecia que el mayor cambio de volumen con respecto al radio de macroporos ocurre aproximadamente a 10500 Å para la piedra Chiluca. En la tabla 12 se ve que el área (BET) para la piedra tratada con H₂SO₄ es de 4.44m²/gr. mientras que para la piedra sin tratar es de 2.83m²/gr.

En la tabla 13 del análisis de grano por microsonda de Rayos X,

se observa que el Al, Ca y K, disminuyen en la frontera del grano con respecto al centro. Y el Si y el Fe aumentan en la frontera. En la tabla 20 se muestran las constantes para el modelo de desgaste físico. En la figura 11-i se observan los granos bien aglomerados de cuarzo y no se ve alterada la piedra por deterioro.

En la tabla 15 se observa que la piedra Chiluca virgen acepta mayor % del consolidante OH (7.7%), siguiéndole el Mowilith 50 (1%). En la tabla 16 es notorio que el OH obscurece la piedra y el Mowilith 50 y el Paraloid la obscurecen ligeramente. En la tabla 17 se ve que el agua absorbida es menor en la piedra consolidada con el Mowilith 50. En la tabla 18 se ve que la piedra consolidada con OH tiene menor densidad que la piedra sin consolidar y que la consolidada con Mowilith 50 aumenta la densidad de la piedra. En la tabla 19 se observa que en la piedra Chiluca penetran más los consolidantes OH y Paraloid. En la tabla 20 de acuerdo a los valores de las constantes del modelo se ve que esta piedra es menos sensible al deterioro.

En la figura 12-a se observa que a diversos tiempos disuelve más Ca la piedra de Catedral que la de Chiluca, siendo más grande la diferencia a medida que aumenta el tiempo, en la figura 12-f se observa que el K disuelto en la piedra Chiluca aumenta hasta llegar a 25 ppm.

En la figura 13-b se puede observar que cuando la piedra no se consolida, se deteriora más rápidamente en la superficie y si la piedra se consolida se observa que el mejor consolidante es el Mowilith 50. Al agregar el impermeabilizante W290L al Mowilith 50 y al OH, se ve que mejora la eficiencia del OH, siendo más resistente la piedra consolidada con Mowilith 50 en la superficie, pero el OH-W290L consolida e impermeabiliza mejor el interior de la piedra.

En la figura 14-h se ve la piedra Chiluca original con granos de cuarzo bien aglomerados y en la figura 14-i se ve que la piedra consolidada con OH tiene estructura parecida a la Chiluca original, sólo que forma bloques de gel de sílice con fisuras. En las figuras 14-j y 14-k se observa la piedra Chiluca tratada con Mowilith 50-W290L y se ve que se cubren parcialmente los poros y se conserva la morfología de la piedra original. En la figura 14-l y 14-m se observa que también disminuye la porosidad y se conserva la morfología parecida a la original al usar OH-W290L en la piedra Chiluca, observándose bloques cubiertos con una capa que seguramente es el impermeabilizante.

En la figura 15-c se ve que el % en volumen de mesoporos de la piedra Chiluca sin tratar con H_2SO_4 es mayor que el % obtenido de la piedra de Chiluca tratada con H_2SO_4 . En la figura 16-b se observa que la piedra Chiluca consolidada con OH tiene un deterioro grande en la superficie y posteriormente se va degradando lentamente de acuerdo a la pendiente que presenta, al ser tratada con H_2SO_4 , se ve que sufre un menor deterioro la piedra consolidada con el Mowilith 50 o el Paraloid que con el OH. En la figura 16-h se puede observar que al agregar el impermeabilizante W290L a la piedra consolidada con Mowilith 50 o OH se mejora la resistencia a la abrasión de la piedra, aunque es notorio que el OH-W290L protege más el interior pero tiene un mayor deterioro en la superficie que cuando se deteriora con Mowilith 50-W290L.

4.146 Piedra de Catedral.

En el examen minero-petrográfico de la piedra de la Catedral se encontró que es una roca volcánica (andesita) consolidada y friable por intemperismo, la roca está constituida principalmente por aproximadamente un 85% de andesina y contiene sílice en mayor cantidad que montmorillonita y augita, de la tabla 11 se puede observar que la cuarta muestra correspondiente a la piedra de la Catedral, físicamente más deteriorada, tiene mayor porosidad y permeabilidad así como menor densidad que las primeras tres muestras.

Al observar en la figura 6-a los resultados cinéticos de la piedra de la Catedral con el modelo de núcleo quebradizo, se ve que el modelo con control de difusión representa bien los resultados experimentales cuando ocurre la reacción en todas las partículas es decir $W=0$.

En las figuras 7-a y 7-b que representan las isotermas de adsorción empleando argón como adsorbato, se observa que la piedra de Catedral y la piedra de Chiluca tienen el mismo comportamiento aunque adsorbe mayor cantidad de adsorbato la piedra de la Catedral. En la figura 8-a se ve la distribución de radio de mesoporos obtenida de isotermas con argón, notándose que el % en volumen de mesoporos es mayor en la Catedral que en la Chiluca virgen y ésta es mayor que la Rosa.

En la figura 9-a se observa la distribución del volumen de macroporos obtenida por el método de penetración de mercurio, notando que en los macroporos de 20000 a 80000 Å aumenta ligeramente el volumen acumulativo en la piedra Chiluca con respecto a la Catedral. De la figura 10-a la curva de

distribución de volumen de macroporos muestra que el mayor cambio de volumen para la piedra Chiluca ocurre a un radio de aproximadamente 10 500 Å y para la de la Catedral aproximadamente a 3500 Å lo cual se puede deber a que en la piedra de la Catedral exista calcita reprecipitada con cristales más grandes de los normales y tapan parcialmente los poros. De la tabla 12 se observa que el área de superficie para la piedra de la Catedral sin tratar es menor que la de la piedra tratada con H_2SO_4 0.1N ($0.91 < 6.88 m^2/gr.$).

De la tabla 13 de análisis de grano por Rayos X, se puede ver que la piedra de la Catedral contiene un alto contenido de Si y además tiene en la frontera menor cantidad de éste y mayor cantidad de Ca, Al, K y Fe en el centro del grano que en la frontera. En la figura 11-g que muestra la piedra con contaminante amarillo, se observan granos de calcita recristalizada, de yeso, de calcio y de sílice y en la figura 11-h se observa la piedra sin contaminante y se ven cristales de yeso y de andesina con gran falta de cohesión, mientras que en la figura 11-i en la piedra Chiluca virgen se observan en su mayoría cristales de andesina bien conglomerados.

Por otro lado, al aplicar los diferentes consolidantes como se muestra en la tabla 15, se observó que la piedra de la Catedral absorbió gran cantidad de OH siguiéndole el Mowilith 50. De la tabla 16 es notorio que con el OH, la piedra se oscurece y con el Mowilith 50 se amarilla. En la tabla 17 se observa que la piedra consolidada con OH absorbe mayor cantidad de agua que la consolidada con Mowilith 50. De la tabla 18 se puede ver que la densidad de la piedra consolidada con OH es menor que la de la consolidada con Mowilith 50. En la tabla 19 se ve que el OH penetra más que el Mowilith 50. En la tabla 20 se ven los valores de las constantes del modelo de desgaste físico y se ve que esta piedra es más sensible al deterioro que la piedra Chiluca. Aunque el OH logra penetrar mas en la piedra, absorbe mayor cantidad de agua que la piedra consolidada con Mowilith 50 debido a que el OH no impermeabiliza la piedra.

En la figura 12-a se puede ver que de la piedra de la Catedral se disuelve mayor cantidad de Ca que de la de Chiluca. En la figura 13-a se puede ver que los mejores consolidantes para esta piedra son el Mowilith 50 y el Paraloid, observándose que la piedra sin consolidar se deteriora más rápidamente en la superficie que las piedras consolidadas, sin embargo, es notorio el mejoramiento en la eficiencia del OH cuando se emplea el impermeabilizante W290L quedando al parejo con el Mowilith 50.

En las figuras 14-a y 14-b se puede ver que la microtextura de la

piedra de la Catedral original es aproximadamente igual a la consolidada con Mowilith 50, sin embargo, para la consolidada con OH (figura 14-c) cambia mucho la microtextura formándose una especie de bloques con fisuras (gel de sílice) con estructura muy diferente a la piedra original.

En la figura 16-a se ve que la piedra consolidada con OH y tratada con H_2SO_4 0.1N, se deteriora fácilmente y la piedra consolidada con Mowilith 50 no se deteriora grandemente. Los resultados experimentales de las diferentes piedras mostradas en las figuras 13 y 16 son ajustados mediante un modelo de desgaste físico y las constantes obtenidas se muestran en la tabla 20, en ella se puede ver la eficiencia de cada consolidante en cada piedra, y el efecto del W290 L en la piedra consolidada.

4.147 Discusión de Resultados.

Mediante el estudio minero-petrográfico se encontró que la cantera de Chiluca es una andesita al igual que la piedra estudiada de la Catedral Metropolitana, ya que ambas están constituidas por el 85% de andesina y presentan la misma microestructura.

Estas piedras son más resistentes a la lluvia ácida, por su gran contenido de Si y su baja porosidad comparada con las piedras de Tepetzotlán y de Remedios estudiadas.

Sin embargo, tienen la desventaja de ser más pesadas y además duras para trabajarse.

El área BET obtenida empleando Ar como adsorbato el N_2 para la obtención de áreas superficiales bajas por (Baiker, 1985) para la piedra de la Catedral es de $0.91m^2/gr.$ y para la de Chiluca de $2.83m^2/gr.$ conteniendo la piedra de la Catedral mayor % en volumen de mesoporos y menor cantidad de macroporos que la piedra de Chiluca.

Analizando los resultados de la piedra Chiluca y de Catedral anteriores fue sorprendente el gran deterioro de las piedras consolidadas con OH, que parecía ser el mejor consolidante. Al preguntarnos el porqué ocurrió esto; de acuerdo a las fotografías obtenidas en el microscopio electrónico parece que la mayoría del OH se queda en la superficie al evaporarse el solvente, cambiando la microestructura de la piedra al formar bloques con fisuras a través de las cuales penetra el H_2SO_4 y

debilita la piedra. Además, en la prueba de desgaste se cae el consolidante de la superficie llevándose parte de la piedra (patina), y dejando a la piedra con los poros abiertos por donde puede penetrar la lluvia ácida y deteriorarla más, por lo que el OH no se considera buen consolidante para las piedras de Catedral y Chiluca.

Como los fabricantes del consolidante OH junto con el OH recomiendan emplear el impermeabilizante W290L, se impermeabilizaron las piedras y en la figura 16-h se observa que la piedra Chiluca consolidada con OH e impermeabilizada con W290L, mejora grandemente la resistencia de la piedra en contacto con H_2SO_4 0.1N y sometido a la prueba de desgaste a la abrasión, en esta última prueba la piedra sufre un desgaste en la superficie y posteriormente conserva su eficiencia, sin embargo, parece ser que el Mowilith 50 sigue siendo el mejor consolidante ya que logra penetrar más dentro de la superficie y cuando se impermeabiliza con W290L la piedra consolidada con Mowilith 50, se observa en esta prueba un desgaste mínimo de la piedra y protege mejor la superficie de la piedra, pero no el interior y como se trata de proteger la superficie que es la más sensible al deterioro, en este caso se recomienda el uso del Mowilith 50 con o sin impermeabilizante tanto para la piedra de Chiluca como para la piedra de Catedral.

Al estudiar la fachada del Museo Nacional del Virreinato de Tepotzotlán se encontró que había 3 tipos de piedra una de color Rosa que resultó ser una toba devitrificada muy porosa compuesta a base de tridimita y plagioclasa, otra que era bastante deleznable y que presentaba bastante deterioro por lo que la llamamos piedra Deteriorada, esta piedra Deteriorada, resultó ser una toba híbrida constituida por tridimita, montmorillonita y plagioclasa y la otra muestra que fue tomada de una Gárgola de la fachada, era de color blanco, aparentemente parecida a la Deteriorada, al verlas se podría decir que eran iguales, sin embargo, resultó ser una toba híbrida porosa con matriz de carbonatos que contiene en menor proporción arcilla y vidrio, además se estudió la cantera de Remedios (apariencia parecida a la Rosa) para ver si alguna de las piedras estudiadas correspondía a esta piedra, para posibles reposiciones futuras, esta cantera resultó ser una toba devitrificada constituida por: cristobalita, hornblenda y feldespatos.

En estas piedras el % en volumen de mesoporos es como sigue:

Rosa < Gárgola < Deteriorada < Remedios

y de la figura 8-b se ve que el % de macroporos es como sigue:

Remedios<Rosa<Gárgola

Se observa que la cantera de Remedios contiene mayor % en volumen de mesoporos y menor % en volumen de macroporos y la disolución de calcio de esta piedra (figura 12-a) es más alta que la de la Rosa hasta antes de llegar al equilibrio en donde se disuelve más calcio de la Rosa que de la de Remedios.

El área BET obtenida para la piedra deteriorada fue muy baja (0.3 a 6.88 m²/gr.), por lo que la porosidad de las piedras estudiadas se debe a la presencia de macroporos de acuerdo a la clasificación adoptada por (IUPAC) entre un rango de 500 a 80000Å, los cuales fueron determinados mediante un porosímetro de mercurio, los resultados concuerdan con los obtenidos por Kozlowski et al, 1990., Así como el aumento de área BET en las piedras silícicas deterioradas y la disminución del área BET de las piedras calcíticas deterioradas en donde el yeso se deposita en los poros.

El volumen de macroporos , así como el tipo de piedra son factores que determinan el deterioro de la piedra, ya que una piedra silícica a mayor volumen de macroporos penetrará la lluvia ácida reaccionando en todas las partículas (Catedral, Chiluca y Rosa), si la piedra no contiene un alto % de volumen de macroporos, la lluvia ácida no logra penetrar y reacciona en la superficie (Remedios) y cuando la piedra es calcítica la velocidad de disolución es tan rápida que ocurre un mecanismo de deterioro donde reacciona tanto la superficie como las partículas interiores (Gárgola) en el modelo de núcleo quebradizo . Además en piedras silícicas con poros grandes, al penetrar el agua se lava la piedra y se puede evaporar fácilmente el agua, sin embargo en los poros pequeños cuando penetra el agua no se evapora tan fácilmente quedándose atrapada y provocando la putrefacción de la piedra, en el caso de la piedra calcítica el agua disuelve el Ca y se deteriora rápidamente.

Se encontró que para las piedras de la Gárgola, de Remedios, Chiluca y de Catedral el mejor consolidante fué el Mowilith 50 y para la piedra Deteriorada y Rosa fué mejor el OH. Es notorio que el OH cuando no se ha sometido a H₂SO₄ 0.1N es mas eficiente a medida que aumenta el área BET de la piedra, esto es cuando hay mayor % de mesoporos y además se tiene alta porosidad, debido a que los mesoporos permiten la entrada del OH pero cuando la piedra no es muy porosa como el caso de la piedra Chiluca y la de la Catedral una cantidad de OH se queda en la superficie y al reaccionar con el H₂SO₄ 0.1N se debilita la piedra.

En cambio en las piedras que tienen alto % de volumen de mesoporos y además son muy porosas como la Deteriorada y la de Remedios el OH penetra uniéndose con las partículas para reforzarlas, pero cuando se exponen al H_2SO_4 0.1N hay un gran deterioro. En cambio el Mowilith 50 si logra penetrar en las piedras que tienen menor % en volumen de mesoporos aunque no sean muy porosas, por lo que lo lleva a tener mayor eficiencia, la cual se conserva aún tratándolo con H_2SO_4 0.1N. El tamaño de partícula del Mowilith 50 varia de 3000 a 20000A, también influye la viscosidad de la solución ó emulsión que se esté aplicando, y esto depende de los solventes que se estén empleando, aquí cabe mencionar que el OH ya viene preparado con el solvente que lo aplican y el Mowilith 50 se preparó empleando xilol y etanol como se muestra en la tabla 11. Las propiedades del solvente deben ser tales que logre penetrar el consolidante y el solvente se debe evaporar lentamente para que permita la incorporación del consolidante en las piedras.

También se observa que al aplicar el hidrofugante W290L (silano anhidrolizado) organo-siloxano oligómero (véase apéndice A), mejora grandemente la eficiencia del OH aún sometido al H_2SO_4 0.1N. De los consolidantes estudiados en la concentración recomendada por los restauradores, se ve que los mejores fueron el Mowilith 50 y el OH aunque también el Mowiol y el Paraloid fueron buenos para consolidar la piedra de Remedios.

Todos los otros compuestos estudiados en este trabajo como consolidantes realmente son compuestos orgánicos que tienen propiedades adhesivas, resultando mejor el Mowilith 50, por su composición, disolventes usados y tamaño de molécula. Por otro lado como la piedra de la Gárgola que es una piedra calcítica cuando se consolida con OH y se trata con H_2SO_4 sufre un deterioro muy alto en la superficie, a pesar de que el OH logra penetrar por la alta porosidad y el alto porcentaje de mesoporos y macroporos que presenta la piedra, lo cuál se puede explicar por el bajo porcentaje de Si que contiene la piedra en su molécula y no pueden ocurrir los enlaces que refuerzan la piedra en gran porcentaje, por lo que para recomendar el uso del OH se deberá analizar la piedra y si contiene gran % de yeso no emplear el OH o hacer pruebas como las realizadas aquí y tomar el criterio de selección, en este caso se recomienda mejor el uso de un hidrofugante como el Mowilith 50.

Al observar la tabla 20 se encuentra que el valor de a del modelo de desgaste lineal de la piedra es una medida del deterioro de la piedra a un tiempo dado y la b nos da información sobre que tanto se deteriora la piedra en la superficie. Comparando la a en las piedras estudiadas se ve que el deterioro en la piedra es el siguiente:

Deteriorada ›Gárgola ›Rosa ›Remedios›Catedral›Chiluca.

De acuerdo a los resultados del modelo del núcleo quebradizo se esperaría que la Rosa sufriera menor deterioro que la de Remedios sin embargo, esto se explica porque la piedra de Remedios no ha estado expuesta al medio ambiente, y la Rosa cae en el modelo que describe la piedra de Chiluca y de Catedral por su alto contenido de SiO_2 y de macroporos.

De acuerdo a esta prueba se ve que para la piedra Chiluca el mejor consolidante fue el Mowilith 50 siguiéndole el Paraloid, el Primal, el Mowiól, el OH y el Mowilith DM1H, al someter a pruebas aceleradas con H_2SO_4 0.1N las piedras consolidadas, se encontró que la piedra consolidada con Mowilith 50 y Paraloid no se deterioran grandemente pero la consolidada con OH se deteriora bastante cambiando la pendiente. Sin embargo, cuando se le aplica el impermeabilizante W290L se ve que mejora bastante la eficiencia del OH aún tratada la piedra con H_2SO_4 0.1N, el Mowilith 50 mejora su eficiencia y es resistente al ácido sulfúrico y al ser impermeabilizada con W290L y tratada con H_2SO_4 0.1N, se ve que sigue siendo resistente esta piedra a la atmósfera agresiva. Así, la piedra Chiluca consolidada con Mowilith 50 tiene aproximadamente la misma eficiencia que la consolidada e impermeabilizada con W290L, esto probablemente se deba a que el Mowilith 50 hace repelente la piedra al agua y el OH la consolida pero no la hace repelente al agua por lo que es necesario agregar para su uso un impermeabilizante.

Para la piedra de la Catedral el mejor consolidante es el Mowilith 50, seguida del Paraloid ya que el OH con W290L mejora bastante la resistencia de la piedra, pero al ser tratada con H_2SO_4 0.1N aumenta mucho el deterioro. Para la piedra de Remedios se vió que el OH es mejor que el Primal, que el Mowiól, que el Paraloid, que el Mowilith 50, que el Mowilith DM1H, pero al tratarse con H_2SO_4 0.1N se vió que resulta más eficiente el Mowiól que el Primal, que el Mowilith 50 y éste que el OH, aumentando grandemente la pendiente de deterioro, sin embargo, al tratar con W290L la piedra, se mejora bastante su conservación y al emplear Mowilith 50 ó OH y tratarse la piedra consolidada con H_2SO_4 0.1N y hacer la prueba de desgaste se ve que ésta no se deteriora.

En la piedra Rosa se ve que el Mowilith 50 es mejor que el OH, Mowiól, Paraloid, Mowilith DM1H y Primal, al tratar con H_2SO_4 0.1N la piedra consolidada, se observa que el mejor consolidante es el Mowilith 50 y aunque no se comprobó, se espera que cuando esta piedra se impermeabilize con W290L mejore bastante su

eficiencia tanto en el Mowilith 50 como en el OH y los otros consolidantes.

Para la piedra deteriorada parecía que el OH era mejor que el Mowilith 50 pero al tratarla con H_2SO_4 0.1N se ve que es mejor el Mowilith 50, siguiendole el OH, se espera que con el uso de W290L mejore la eficiencia del OH, por el contenido de SiO_2 en la piedra. Para la piedra de la Gárgola parecía ser que el mejor consolidante era el OH pero al tratar la piedra consolidada con H_2SO_4 0.1N, la eficiencia de éste cae resultando mejor el Mowilith 50.

Con respecto a los resultados obtenidos al emplear el modelo de núcleo quebradizo se ve que la piedra de Chiluca, la de Catedral y la Rosa cuyo ajuste con el modelo es a $W=0$, cuando hay control de difusión en el grano, lo cual significa que el H_2SO_4 0.1N penetra en la partícula reaccionando con todos los granos de acuerdo al modelo de núcleo decreciente, siendo significativo sólo el tiempo de difusión en el grano y no en el núcleo, es decir $\gamma_c=0$. Físicamente estas piedras son las más duras, son piedras silícicas y aunque su porosidad es muy diferente aproximadamente 15% para la Catedral y la Chiluca y 40% para la Rosa, esta piedra contiene menor % en volumen de mesoporos que las otras piedras de Tepetzotlán, pero mayor % en volumen de macroporos que la de Remedios (silícica), la de Catedral y la de Chiluca. Lo cual indica que la piedra silícica con alto % de macroporos permite que el ácido penetre y reaccionen todos los granos de la partícula, y las tres piedras de Catedral, Chiluca y Rosa al tratarse con H_2SO_4 aumentan su área (BET) disminuyendo el % de mesoporos y aumentando el volumen acumulativo de macroporos.

Este mecanismo de deterioro está de acuerdo a lo que sucede con la piedra en su contexto, ya que la piedra cuando se deteriora no se cae por capas sino que aparentemente está en buenas condiciones, pero al consumirse el cementante desde el interior de la piedra, ésta se colapsa y hay que removerla. Estos son los comentarios de la gente que se encarga de la restauración de monumentos en la Catedral de México.

Por otro lado, para la piedra de Remedios que es silícica, los resultados experimentales coinciden con el modelo con control de difusión de grano cuando $W=1$, lo cual significa que $\gamma_c=0$ y que ocurre el modelo de núcleo decreciente en la partícula, en la caracterización de ésta se encontró que contiene mayor % de mesoporos que todas las otras piedras estudiadas de Tepetzotlán, pero menor % en volumen de macroporos por lo que el ácido no penetra hasta el interior aunque su porosidad y permeabilidad sea

alta, la reacción es muy rápida y ocurre en la superficie.

El deterioro de la piedra Deteriorada aunque no se realizó el experimento de disolución de Ca, por tener una muestra muy pequeña, se espera que tenga el mismo comportamiento que la de Remedios, por sus características morfológicas, de composición y de % en volumen de mesoporos.

Fisicamente ambas piedras son bastante deleznable ya que al tacto se desprende el polvo cuando éstas están deterioradas.

Para la piedra de la Gárgola el modelo resulto ser adecuado cuando hay control de difusión en el grano y $W=0.2$ es decir ocurre un mecanismo combinado en donde reaccionan tanto el núcleo como el grano. Aquí cabe mencionar que es una piedra completamente diferente con respecto a las otras, al ver ésta y la deteriorada aparentemente se trata de la misma, pero al conocer su composición se obtuvo que esta muestra es calcítica mientras que la deteriorada es silícica, esta piedra no se pudo comparar con ninguna de las vírgenes que estudiamos, pues es completamente diferente de las otras, es bastante porosa (30%-35%), tiene menor % de mesoporos que la Remedios y la deteriorada y mayor que el de la Rosa pero mayor % de macroporos que la Rosa y la de Remedios, de acuerdo a esto se esperaría que $W=0$ y que el H_2SO_4 0.1N penetrara reaccionando solamente con los granos internos, sin embargo, la reacción es muy rápida por lo que también hay una reacción en el núcleo y por ello $W=0.2$ lo cuál lleva a que la reacción ocurra tanto en el núcleo como en el grano, esta piedra no se recomienda emplearla para restaurar ó elaborar monumentos, ya que se deshace rápidamente cuando está en contacto con la atmósfera agresiva, aunque sea muy fácil de trabajarse por no ser dura, se puede emplear sólo para monumentos que no van a estar expuestos al exterior.

Los resultados obtenidos para las piedras de la Gárgola y deteriorada de Tepetzotlán así como la piedra de Remedios están de acuerdo con el estudio de Clifton y Frohnsdorff en 1981 los cuáles aseveran que en la mayoría de los casos, el deterioro más serio ocurre en la superficie de la piedra, a este decaimiento se le describe como corrosión, manchado y erosión, y su magnitud está relacionada con la solubilidad del mineral que en este caso son los carbonatos. Lo cuál concuerda con el estado físico de las piedras y los resultados del modelo del núcleo quebradizo estudiados.

La mayoría de los monumentos derrumbados son víctimas de varios

problemas como son : sales en las piedras, humedad de la tierra y aire (Toufexis, 1985) tal es el problema de la Catedral de México y del Templo Mayor que se encuentran sobre un manto acuífero, y por tal motivo al evaporarse el H_2O que penetra de la tierra por capilaridad y tensión superficial, se cristalizan las sales debilitando la piedra colapsándose lo cuál está de acuerdo con el estado físico que presenta la piedra de la Catedral.

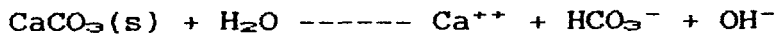
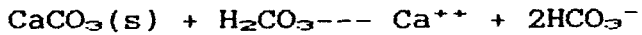
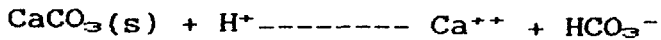
Los resultados obtenidos por difracción de Rayos X son congruentes con los obtenidos por Caner et al en 1976. en cuanto a composición, con la diferencia de que ellos muestrearon a diferentes distancias de la superficie y nosotros tomamos una muestra representativa global; es decir se encontró calcita, cuarzo y yeso. De acuerdo con lo que se observa en el deterioro de ésta piedra en su contexto. Aunque observamos mediante el uso de microscopio electrónico que existe mayor cantidad de yeso en la superficie como encontraron Caner et al.

El mecanismo de deterioro propuesto en nuestro modelo está de acuerdo a la secuencia de pasos que emplean varios investigadores (Levenspiel, 1972), estos pasos son: Primero el ácido se difunde en la superficie del sólido, en el segundo paso reacciona con la superficie y en el tercero los productos se difunden alejándose de la superficie.

El área específica cuando se deteriora la piedra normalmente aumenta (Franchi et al, 1978), lo cuál sucede con las piedras de la Catedral, Chiluca, Rosa y Remedios con excepción de la de la Gárgola que es calcítica, esta última por su gran deterioro tiende a formar cristales reprecipitados, yeso y arcillas. Además del análisis por Rayos X se encontraron trazas de Si, S, Mg, Al y Fe similarmente lo encontrado en nuestros análisis. También coincidimos en que existe mayor concentración de Ca en la parte interna y mayor cantidad de Si y S sobre la superficie.

Arenas et al en 1986 hicieron un estudio para ver que la permeabilidad de la piedra disminuye por hinchamiento de arcillas. En este artículo se pretende aumentar la permeabilidad y recomiendan cepillar la roca con un cepillo de alambre o corte de superficie, esto es de interés porque desean extraer el petróleo de la Roca, pero para nuestro caso nos interesa disminuir permeabilidad y porosidad para que la lluvia ácida no penetre y reaccione, causando el deterioro de la piedra, por lo que para limpiar la piedra no se recomienda el cepillado con alambre ni el corte de la superficie de la roca ya que con ello se desprotege la piedra del medio ambiente agresivo.

Plummer et al en 1978 estudiaron la cinética de disolución de Ca y encontraron que para la disolución de calcita las reacciones más significativas son las siguientes:



Como la primera reacción es más rápida y ocurre en presencia de ácidos fuertes y nuestro trabajo se llevó a cabo a un pH bajo entre 1.8 y 2.2, para nuestro modelo se tomó sólo la primera ecuación, esta reacción coincide como la más significativa en el estudio que hicieron Lund et al en 1975. Plummer considera que no hay difusión al moler las partículas y proponen la siguiente ecuación para conocer K:

$$\log K = 0.198 - 444/T$$

donde T esta dada en °K y K en cm/seg

K a 27 °C que fué la temperatura a la que trabajamos es igual a 3.12cm/min. Y nuestros resultados experimentales son dados a continuación:

	K(cm./min.)
Catedral	0.0414 x 10 ⁻⁵
Chiluca	3.262 x 10 ⁻⁵
Rosa	0.3943 x 10 ⁻⁵
Remedios	0.14069
Gárgola	3.11108

Al comparar la K de Plummer con los resultados experimentales con las diferentes piedras encontramos que la K de la piedra de la Gárgola (calcita) es igual a la representada por Plummer lo cual se puede explicar debido a que ésta piedra es prácticamente CaCO₃. Pero a medida que la piedra está constituida por SiO₂ la reacción de la calcita es más lenta lo cual se muestra con las K encontradas para cada piedra, es decir la presencia del Si inhibe la disolución del CaCO₃. En el estudio de Papadakis et al en 1979. Se ve que el pH alto protege el deterioro por ácidos pero ataca el Si, el cuál no es nuestro caso.

En el estudio realizado por Amoroso en 1977, se ven las propiedades de los diversos consolidantes en la conservación de monumentos de piedra, sin embargo, se ve que no hay un consolidante que se pueda aplicar a todas las piedras y esto es debido a que cada piedra tiene características diferentes en cuanto a composición y contenido de mesoporos y macroporos,

también se menciona que la viscosidad y el peso molecular del polimero (consolidante) son las que hacen el producto apto para la protección o la consolidación. Cabe mencionar que la viscosidad se la dan los solventes empleados y la eficiencia de un buen consolidante depende grandemente del solvente empleado, en nuestro estudio todos los consolidantes se disolvieron en solventes con excepción del OH, que ya lo venden en solución listo para su aplicación. Creemos que aumento la eficiencia del Mowilith 50 por el uso del xileno y etanol como solventes.

En el estudio de Amoroso se encontró que los silicatos alcalinos son poco satisfactorios porque forman eflorescencias indeseables por razones estéticas y de resistencia mecánica, lo cual sucede con las piedras de Chiluca y de Catedral cuando se les aplica el OH. Y para que el uso del OH sea eficiente, debe de tener la piedra una porosidad que permita una penetración profunda, sin que el consolidante se quede en la superficie. El Mowilith 50 tiene el inconveniente de amarillar un poco la piedra, lo cual se puede eliminar agregando pequeñas cantidades de absorbedores ultravioleta del tipo fenone.

De los resultados de consolidación de las diferentes piedras estudiadas (Catedral, Chiluca, Rosa, Remedios, Deteriorada y Gárgola) con diferentes consolidantes (Mowilith 50, Mowilith DM1H, Mowiol, Primal, Paraloid, Mowilith 30 y OH) se encontró que los mejores consolidantes fueron el Mowilith 50 y el OH. En las piedras menos porosas de Chiluca y Catedral, el Mowilith 50 fué mejor que el OH. En la figura 14-c se observa microscópicamente la piedra de Catedral consolidada con OH, en donde se ve el gel de sílice depositado en la superficie. Al someter estas piedras consolidadas a pruebas aceleradas con H_2SO_4 0.1N para simular el ataque por lluvia ácida, y posteriormente someterlas a pruebas de desgaste físico, se encontró que las piedras consolidadas con OH se desgastaron grandemente comparadas con las consolidadas con los otros consolidantes, y fué notorio que el Mowilith 50 conservó su eficiencia en estas pruebas.

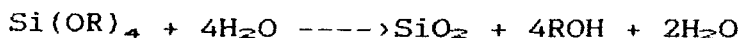
Al aplicar el impermeabilizante W290L a las piedras consolidadas y someterlas de nuevo a la prueba acelerada con H_2SO_4 0.1N y a la prueba de desgaste físico, se encontró que las piedras consolidadas con OH mejoraron su eficiencia con excepción de la piedra Chiluca (figura 16-h), en la cual hay un gran deterioro en la superficie, lo cual no sucede en la parte interna de la piedra, mientras que el Mowilith 50 es más eficiente que el OH en la superficie de la piedra. Pero en la parte interna es consolidada mejor por el OH, ya que el OH aceptado por la piedra es mucho mayor que la de los otros consolidantes (tabla 15). Así, la eficiencia del OH aumenta siempre y cuando se emplee el impermeabilizante W290L.

De observaciones microscópicas (figuras 14-o, 14-r, 14-t y 14-z)

se ve que piedras consolidadas con OH (piedras de Tepetzotlán con área BET más alta y alta porosidad) conservan su estructura y en estas piedras es donde el OH es más eficiente, es decir, a medida que la estructura es más parecida a la piedra original es más eficiente el consolidante. Nótese que la estructura de la piedra consolidada con Mowilith 50 no cambia con respecto a las piedras originales (figuras 14-b y 14-p) lo cual hace pensar que en las piedras de Chiluca y de Catedral (Figuras 14-c y 14-i) se queda gran cantidad de consolidante OH en la superficie y probablemente, este consolidante es el que se desprende después de impermeabilizarlo con W290L y tratarlo con H₂SO₄ 0.1N y someter la piedra consolidada a pruebas de desgaste físico. Sin embargo, al caerse puede llevarse la patina (capa superficial de la piedra), desprotegiendo la superficie. Tal vez esto se pueda corregir limpiando el consolidante sobrante de la superficie. Finalmente, los mejores consolidantes fueron: el OH combinado con W290L y el Mowilith 50.

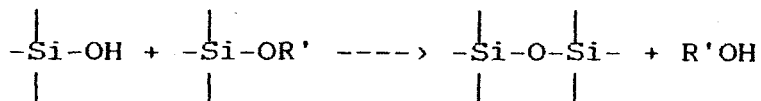
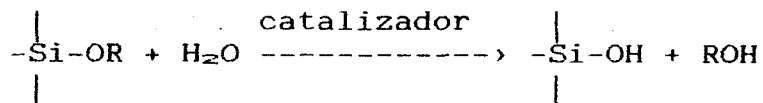
A través de la historia, parece que uno de los mejores consolidantes (Hermeet, 1984) es el éster del ácido silícico (OH), pero tiene el inconveniente de no reducir grandemente la absorción de agua. Como el OH no reduce la absorción de agua, en nuestros experimentos pudo penetrar el H₂SO₄ 0.1N degradándose el OH y desprendiéndose de la piedra en la prueba de desgaste físico.

El polímero (OH) presenta la siguiente reacción:



depositándose después de dos semanas el cementante SiO₂(gel de sílice), el cual puede penetrar profundamente. Esta estructura de gel de sílice fué observada en nuestros experimentos en la figura 14-c, cuando se consolidó la piedra de la Catedral con OH.

La química de la acción los alcoxisilanos (OH) es la siguiente (Clifton and Frondorff, 1981).



La polimerización continúa hasta que todos los grupos alcoxi han sido liberados y el alquilpolisiloxano o la sílice son producidos. El OH aumenta en un 20% la fuerza de la piedra, es buen consolidante, pero por su costo se aplica a objetos

pequeños. Además, el OH no se recomienda para piedras densas como granito y basalto, sino para piedras silícicas naturales porosas, impregnando hasta el núcleo sano para lograr una buena consolidación. Como la piedra de Catedral y Chiluca tienen una densidad más alta cuyo rango va de 2.22 gr./cm.³ a 2.32 gr./cm.³, mientras que las piedras de Tepotzotlán varían de 1.36 gr./cm.³ a 1.65 gr./cm.³ (tabla 11), la diferencia de densidades de las piedras es otro factor por el cual es más eficiente el OH en las piedras menos densas, ya que estas últimas son más porosas.

El OH no es usado puro sino en mezclas con trialcóxisisilanos, reaccionando para formar alcóxisisiloxanos para reforzar e impregnar la piedra al mismo tiempo (Clifton and Frondorff, 1981). Por lo que en nuestros resultados experimentales encontramos que el OH solo, no consolidó la piedra eficientemente, sino hasta que se aplicó el OH junto con el W290L. La piedra adquirió repelencia al agua y fué reforzada e impregnada.

La presencia de ácido puede causar la hidrólisis de cadenas poliméricas (Blank, 1990) y los vapores orgánicos y fumigantes pueden disolver o hinchar los plásticos. Por lo que la presencia del H₂SO₄ 0.1N tal vez causó la hidrólisis del OH, degradándolo.

La estructura molecular del siloxano oligómero (W290L) y como se forma la sustancia activa, es muy similar a los silanos (folleto Wacker Repellents Munich, September, 1986). Debido a que estos compuestos tienen muy bajo peso molecular logran tener buena penetración, también reaccionan con la humedad para formar una sustancia activa repelente al agua, parece ser que el W290L es el mejor en los últimos años.

Cuando se aplica el W290L no se forman cementantes, pero se disminuye la absorción de agua. (Ver capítulo 2).

Parece ser que el Mowilith 50 (acetato de polivinilo) es un buen consolidante (Clifton and Frondorff, 1981) resistente a la radiación ultravioleta (Faketomo, 1989). De nuestros resultados experimentales al someter la piedra consolidada a pruebas de cambio de color, de penetración, de absorción de agua, de cambio de densidad, de pruebas aceleradas con H₂SO₄ 0.1N y de desgaste físico, encontramos que el Mowilith 50 fué muy buen consolidante e impermeabilizante para todas las piedras estudiadas, que la mezcla de solventes (14% de etanol en Xilol) fué tal que permitió la penetración de este consolidante y no se evaporó rápidamente permitiendo que el Mowilith 50 se incorporara bien en la piedra. Según Hermeet en 1984 la piedra consolidada puede cambiar de color, tener poca penetración, y cambiar la permeabilidad al vapor de agua. Efectivamente en nuestros resultados encontramos que la piedra caliza (gárgola) consolidada con Mowilith 50 no cambia de color (tabla 16), mientras que se oscurecen

ligeramente las piedras de Chiluca y Rosa, y se amarillan ligeramente las piedras de Remedios, Catedral y Deteriorada, aunque también cuando se emplea el OH tienden a oscurecer las piedras y cuando se tratan con paraloid se oscurecen ligeramente. El Mowilith 50 aumenta la densidad de la piedra original más que el OH y que la consolidada con OH y Paraloid (tabla 18). El Mowilith 50 si penetró en la piedra (tabla 19) aunque lograron penetrar un poco más el OH, el Paraloid, el Mowilith DM1H, el Mowiol, y el Primal en algunas de las piedras. Sin embargo con la penetración a la que logró llegar el Mowilith 50, fué el que mejor protegió la piedra contra la atmósfera agresiva. Aunque el OH cuando se impermeabiliza con W290L tiene la ventaja de no cambiar grandemente la densidad de la piedra original y de lograr mayor penetración.

El tamaño de la partícula de Mowilith 50 varía de 3000 a 20000 Å, por lo que puede penetrar en los macroporos detectados en las piedras estudiadas cuyo rango de radio de poros varía de 500 a 80000 Å (figuras 9-a y 9-b), permitiendo que penetre y se deposite para reforzar la piedra haciendo que adquiera repelencia al agua.

El paraloid es un copolímero de metiletilmetacrilato que fué catalogado como buen consolidante (Franco y Casares, 1980) debido a que en 100 años no pierde más del 20% de sus propiedades en condiciones normales de un museo. Se recomienda para su disolución xilol, debido a que su rapidez de evaporación durante la formación de la película, es relativamente débil. Este solvente es de gran importancia para tener la viscosidad adecuada de la solución a aplicar.

El acetato de polivinilo y los metacrilatos son polímeros efectivos en conservación (Blank, 1990). Además, el Mowiol o (alcohol polivinílico) soluble en agua cuando se protege de la oxidación bajo una capa de pintura, se considera eficiente.

Por otro lado, se han llevado a cabo estudios en superficies de yeso consolidadas con resinas acrílicas reversibles y solubles en agua (Morgan, 1987) y se encontró que una de las mejores fué Neocryl BT-520 conocido también como Paraloid (Copolímero 60/40 Metilmetacrilato-Etilmetacrilato) ya que posee resistencia a la humedad, al amarillamiento y a la oxidación.

Parece ser que el Paraloid se considera buen consolidante de acuerdo (Franco y Casares, 1980., Blank, 1990., Morgan, 1987), sin embargo, nuestros resultados muestran que no fué tan efectivo como el Mowilith 50 y el OH, es decir se degrada con el H_2SO_4 0.1N. Pero para museos donde le calculan 100 años de vida, puede ser bueno, siempre y cuando los monumentos no estén expuestos al medio ambiente agresivo.

En este estudio de la piedra y su deterioro, nos interesó ver como se degradaba la piedra debido a la lluvia ácida, sin embargo, al consolidarla e impermeabilizarla con polímeros, aunado al deterioro que pueden sufrir los polímeros por la lluvia ácida hay que tomar en cuenta otros factores del medio ambiente que pueden degradarlos disminuyendo la protección de la piedra. La degradación de polímeros se debe a la radiación ultravioleta en presencia de contaminantes, a la oxidación y a la presencia del agua.

CAPITULO 5

CONCLUSIONES



CONCLUSIONES

1.- La piedra se deteriora por difusión y reacción química debido a varios factores, pero los más significativos si está expuesta a una atmósfera agresiva son: la composición y la cantidad de macroporos y mesoporos contenidos en la piedra. La piedra que contiene un alto % de SiO_2 tiene una velocidad de disolución de calcio más lenta que las piedras que tienen bajo contenido de SiO_2 , como el caso de la piedra calcítica. Otro factor importante es la porosidad de la piedra. Por su contenido de mesoporos y alto % de macroporos en su estructura, se introduce la lluvia ácida en la partícula y reacciona con todos los granos de la misma, de acuerdo al modelo de núcleo quebradizo cuando controla la difusión del ácido en los poros, esto ocurre con las piedras de Catedral, de Chiluca y Rosa, que contienen alto % de SiO_2 . Estas piedras aparentemente están bien y de pronto se colapsan como pasa en las balaustradas de la Catedral, lo cual se debe al mecanismo de deterioro de estas piedras.

2.-La piedra de Remedios tiene una alta porosidad y contiene SiO_2 , y arcillas aproximadamente un 50% de cada uno, además posee un alto % de mesoporos pero no de macroporos, por lo que al llegar el ácido no penetra sino que reacciona en la superficie con el modelo de núcleo decreciente cuando controla la difusión del ácido en los poros.

3.-La piedra de la Gárgola (calcítica) tiene bajo contenido de Si y es muy porosa, con alto contenido de mesoporos y macroporos y se deteriora de acuerdo al modelo de núcleo quebradizo cuando hay disolución tanto en el núcleo como en el grano. Esta piedra es muy susceptible al deterioro debido principalmente a que la reacción es muy rápida por su gran contenido de calcio. Además, se disuelven grandes cantidades de K, Al y Mg deteriorando aún más la piedra.

4.- Los resultados permiten establecer 3 tipos diferentes de piedra, la andesita para la Catedral y Chiluca, la toba devitrificada formada en su mayor parte por CaCO_3 para la muestra de la Gárgola, y la toba devitrificada formada por un gran porcentaje de SiO_2 para la piedra de Remedios y la piedra deteriorada, esta última contiene menor cantidad de SiO_2 que la de Remedios y un alto contenido de arcillas.

5.- La composición microscópica de grano muestra una diferencia en concentraciones Ca/Si entre la piedra de la Catedral y la piedra de Chiluca, que posiblemente se deba a la alta disolución corrosiva de sales de calcio. Aunque de acuerdo al estudio minero-petrográfico ambas piedras sean andesitas se considera que la piedra de la Catedral no fue tomada del sitio de donde se tomó la cantera Chiluca. Es probable que la corrosión atmosférica cause una disolución de sales de Al, K y Fe, presentes en la piedra original, sobre todo en las piedras de la fachada del museo de Tepetzotlán.

6.- Las piedras de Chiluca, Catedral y Rosa se deterioran más lentamente que las de Remedios, Gárgola y Deteriorada de acuerdo a las pruebas aceleradas de disolución de calcio. Por lo que es conveniente emplear en la construcción de monumentos o en su restauración la piedra de Chiluca, ya que ésta permitirá la mayor duración del monumento.

7.- Cuando sea necesario restaurar un Monumento también es necesario que se tome en cuenta el peso que éste puede soportar, ya que aunque la piedra Chiluca es menos sensible al deterioro, tiene más alta densidad que la de Remedios que es más sensible al deterioro.

8.- Para saber que tan susceptible es una piedra al deterioro, se pueden realizar pruebas sencillas como son: densidad de la piedra (a mayor densidad menor susceptibilidad al deterioro), ya que la piedra más densa contiene menor porosidad. Además se deberá saber si se trata de una piedra calcítica ó silícica, si la piedra es calcítica y tiene una densidad del orden de 1.5 o menor, seguramente que es bastante porosa y muy susceptible al deterioro por la difusión de la lluvia ácida. Si aunado a esto se desea saber el modelo de deterioro, se deberán hacer pruebas aceleradas de disolución de calcio. Además deberá hacerse un estudio con microscopio electrónico de barrido para conocer el tamaño y tipo de grano y se deberá determinar la distribución de macroporos empleando un porosímetro de mercurio. Por otro lado, si se identifican con las piedras estudiadas, en este trabajo, los resultados se pueden aplicar para la identificación del mecanismo de deterioro.

9.- De las determinaciones de área superficial y el estudio minero-petrográfico se pudo concluir que las piedras de Tepetzotlán son más susceptibles a la corrosión ambiental debido a su composición y a su alta porosidad y permeabilidad. La porosidad y la permeabilidad en la piedra nos dan una medida de susceptibilidad del deterioro de la piedra, ya que a mayor porosidad y/o mayor permeabilidad, la piedra se deteriora más fácilmente debido a que permite la entrada de agentes agresivos que disuelven el cementante, sin embargo, para conocer estas variables por métodos establecidos en el laboratorio se requiere de una muestra grande, hablando de Monumentos, y como existe el problema de que un Monumento no se puede muestrear en grandes cantidades debido a que éste se tendría que romper, sin embargo, se hizo en conjunto en el ININ, empleando detectores de Rayos α "in situ" para conocer una variación proporcional a la porosidad determinada en el laboratorio. Por lo que se puede conocer qué tan degradada está la piedra, sin necesidad de cortar la piedra.

10.- Cuando se trata la piedra con diferentes consolidantes, parece ser que a mayor área BET y mayor porosidad más se introduce el consolidante en la piedra, como sucede con las piedras de Tepetzotlán.

11.- Al emplear el W290 L como impermeabilizante en la piedra, se encontró que sí mejora mucho la eficiencia del consolidante OH y del Mowilith 50 en la piedra, con excepción de la piedra de la Catedral y la de Chiluca consolidada con OH y tratada con W290L. Los mejores consolidantes fueron el Mowilith 50 y el OH siempre y cuando se use con el W290L en conjunto con el OH.

12.- Se encontró que todos los consolidantes disminuyen el deterioro de la piedra, pero unos en mayor grado que otros, lo cual dependerá de la composición de la piedra, del consolidante, del solvente y la textura de la piedra en cuanto a mesoporos y macroporos, así como de la porosidad y la permeabilidad de la piedra.

13.- En Monumentos expuestos al medio ambiente se recomienda ampliamente el uso del Mowilith 50 para consolidar cualquier piedra siempre y cuando se usen los solventes adecuados. Y el OH sólo se deberá emplear cuando se impermeabilize con W290L ya que el deterioro de la piedra se debe principalmente a la lluvia ácida.

14.- Se encontró que la morfología de las piedras de Catedral, Chiluca, Rosa y Remedios tienen estructura parecida consistente de granos de SiO_2 y cristales alargados de yeso. La piedra de la Gárgola presenta granos blancos de calcita, cristales trapezoidales de calcita reprecipitada y cristales de yeso en forma de agujas. En las piedras consolidadas se observa que a mayor eficiencia del consolidante más parecida es la morfología de la piedra consolidada a la morfología de la piedra original disminuyendo solo su porosidad, y cuando se aplica el impermeabilizante, se observa que se forma una capa que recubre los granos de la piedra, y debido a esta capa repelente al agua disminuye el deterioro.

15.- Para la piedra de la Gárgola no se recomienda el OH ya que éste no consolida esta piedra debido a que la piedra no contiene SiO_2 que permita el anclaje con el OH, esto se comprueba con las pruebas de disolución acelerada de la piedra consolidada, donde se ve que la piedra sufre un desgaste muy grande, sobre todo en la superficie.

16.- Haciendo la prueba de desgaste a la piedra y mediante los modelos propuestos se podrán conocer las constantes del modelo y saber la susceptibilidad al deterioro al comparar con los resultados que se obtuvieron en este trabajo.

17.-Este estudio permite observar que los consolidantes eficientes disminuyen la porosidad de la piedra permitiendo la evaporación del agua que la piedra recibe del subsuelo para evitar la putrefacción de la piedra, pero no modifican su morfología original.

18.- La textura porosa y la permeabilidad de las piedras estudiadas, permiten una buena penetración de consolidantes disueltos en solventes y agentes repelentes al agua tales como silicatos de alquilo y silicones respectivamente. Y el volumen de poros permite determinar la cantidad exacta de soluciones usadas cuando se vaya a restaurar.

19.-Hay que seleccionar el uso de consolidantes adecuados, ya que si se emplea uno que se aglomere en la superficie, al penetrar la lluvia ácida se caerá este consolidante llevándose la superficie de la piedra (patina), dejándola más deteriorada de lo que se encontraba, esto sucede si se emplea el OH en la piedra de Catedral ó Chiluca. Sin embargo, este decaimiento se puede reducir al emplear un impermeabilizante (W290L), siempre y cuando el monumento conserve la mitad de su porosidad para permitir la evaporación del agua que recibe del subsuelo, como el caso de la piedra de la Catedral que se encuentra sobre un manto acuífero.

20.- Si las piedras son porosas se pueden tratar con impermeabilizantes antes de colocarlas en su contexto, para prevenir el deterioro de las mismas.

NOMENCLATURA

a=Coeficiente estequiométrico.

A=Area transversal de la muestra

b=Coeficiente estequiométrico.

C=Concentración del reactivo gaseoso A, mol/l³

C₁=Constante

C_{B∞}=Concentración de B en el fluido.

D=Difusividad efectiva del gas a través de la capa de producto.

D_e=Difusividad en los poros

D_s=Densidad del aceite

D_m=Densidad molar del reactivo sólido mol/m³

DP=Caída de presión

E=Porosidad

g=Aceleración debido a la gravedad.

H=Coeficiente de solubilidad en la ley de Henry

H'=Altura capilar en metros.

[H]=Concentración de ácido

K=Permeabilidad

K'=Constante del modelo de desgaste físico.

K₁=Constante de equilibrio

K_c=Constante de velocidad de primer orden para el núcleo sin reaccionar.

K_{MA}=Coeficiente de transferencia de masa en el fluido (H₂SO₄)

L=Longitud del núcleo empleado para determinar la permeabilidad

m=Peso de la muestra

M₀=Constante del modelo de desgaste físico.

M_1 =Concentración de especie disuelta

M_p =Masa del aceite en los poros.

n_s = Coeficiente estequiométrico a/b

P =Presión.

P_s =Presión de saturación

Q =Flujo del aceite

r =Radio capilar en metros.

r_c =Radio del núcleo en cm.

r_g =Radio del grano en micras.

r_1 =Velocidad de disolución

r_p =Radio de poros.

R =Radio de la partícula esférica, L

R_c =Radio del núcleo sin reaccionar

R_o =Radio de partícula.

R_1 =Posición en la interfase de reacción.

S_p =Área de superficie

t =Tiempo

$t_c(r)$ =Tiempo al cual el frente quebradizo pasa por la posición r sobre la partícula.

$t_g(r)$ =La etapa del grano a la posición r

T =Temperatura

V =Volumen adsorbido en cm^3/gr . (S.T.P)

V_a =Volumen adsorbido

V_m =Volumen de monocapa

V_p =Volumen de poros

V_t =Volumen total de muestra saturada

$$W = Y_c / \gamma$$

w' = Coeficiente de absorción de agua.

\bar{w} = Absorción de agua en Kg/m²

X = Conversión

X_g = Fracción de calcio convertido en los granos.

$X_g(r)$ = Conversión de grano al tiempo $t_g(r)$, basado sobre el reactivo original S_1

$Y_g(r)$ = Conversión de grano al tiempo $t_g(r)$ basada sobre la conversión intermedia

θ = Angulo de contacto entre el mercurio y el sólido.

$$\gamma_1 = C_{B0} \rho_s / D_s \text{ Grupo adimensional}$$

$\epsilon = 1 - \beta$ Extensión de Reacción.

$$\lambda_1 = KR_0 / D_e \text{ Grupo Adimensional.}$$

$$\lambda_2 = hR_0 / D_e \text{ Grupo Adimensional.}$$

$$\lambda_3 = 3.86 / C_{B0} \text{ Coeficiente de Distribución.}$$

μ = Viscosidad del aceite

$$\nu_1 = \text{Coeficiente estequiométrico}$$

$$\Psi = R_1 / R_0$$

γ = Tiempo requerido para la conversión completa

γ_c = Tiempo de reacción química, adimensional

γ_D = Tiempo de difusión adimensional

γ_r = Tiempo de capa fluida adimensional

γ_{LV} = Tensión superficial del líquido

σ = Tensión superficial del Hg

β = Densidad de líquido en Kg/m³

REFERENCIAS.

Alessandrini G., Manganelli C., Tampone G., Cecchi R., Peruzzi R., Vannucci S. "Investigation of the Degradation of Stone: Working Effects and Conservation Problems" International Symposium in Paris, 1978. Centro "Gino Bozza" per lo studio delle cause di deperimento e dei metodi; di conservazione delle opere d'arte -Piazza L.da Vinci 32 Milano (Italia).

Amoroso, G. G. "Consolidation and Protection of Stone Using Mineral Products and Synthetic Resinas" Mater, Constr(Paris) 10(56), 1977, 91-7.

Arenas A., Iglesias E., Izquierdo G., Guevara M., Oliver R., and Santoyo S. "Effects of Contamination by Geothermal Drilling Mud on Laboratory Determinations of Sandstone Pore Properties: an Evaluation". "Instituto D' Investigaciones Electricas Apto. P. 475 Cuernavaca, Mor., México 1986, 5-9.

Baiker, A., "Experimental Methods for the Characterization of Catalysts", Int. Chem. Eng., 25 (1), 1985, 16-29.

Berner R. A. and Morse J. W. "Dissolution Kinetics of Calcium carbonate in sea water IV. Theory of calcite dissolution." Amer. J. Sci. 274, 1974, 108-134.

Blank Sharon "An Introduction to Plastics and Rubbers in Collections" Studies in Conservation 35, 1990, 53-63.

Caner, Emine N., Seeley, Nigel J. "X Ray Diffraction and Microprobe Studies on the Alteration of Limestones from Historical Monuments" Conserv. Stone, Proc. Int. Symp. 1975 (Pub 1976) pp 23-26.

Cárdenas Rivera, Sergio. "El Ex-Lago de Texcoco, Un nuevo Pulmón para la Capital". Biósfera No. 1 Bol. V Abril 30, 1985, pp 7-9.

Clifton and Frohnsdorff "Stone Consolidating Material", in Conservation of Historic Stone Monuments and Buildings, National Academy of Sciences, Washington, D.C. February, 1981.

Collen J.D. and Burgess C. "Calcite Dissolution, Overgrowth and Recrystallization in the Benthic Foraminiferal Genus *Notorotalia*" *Journal of Paleontology* V.53, November, No.6, 1979, p.1343-1353

Cussler E. L., "Dissolution and Reprecipitation in Porous Solids" *AICHE Journal*, Vol 28, 1982, pp500-508.

Cussler E. L., Kopinsky J. and Weimer J. A., "The Effect of Pore Diffusion on the Dissolution of Porous Mixtures", *Chem. Eng. Sci.*, Vol 38, No.12,1983, pp.2027-2033

Daiev M. and Doicminov S. "Simultaneous Neutron - Activation Determination of Microquantities of 12 Metals in air from the Surrounding. Area of some Art Monument" *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* Vol 6, 1979, pp 95-109.

Davies P. J., Ferguson J. and Bubelo B. "Dolomite and Organic Material", *Nature*, 255, 1975, pp. 472-474, 1975.

Fromageot Dominique and Lemaire Jacques "The Prediction of the Long-Term Photo-Aging of Soluble Polyamides used in Conservation" *Studies in Conservation* 36, 1991, 1-8.

De Benedetto, "The Suitability of Polymer Composites as Protective Materials", In *Conservation of Historic Stone Monuments and Buildings*, National Academy of Sciences, Washington, D. C. February, 1981.

De la Rie E. René and McGlinchey Ch. W. "Stabilized Dammar Picture Varnish" *Studies in Conservation* 34, 1989, 137-146.

Morgan W. Phillips, "Alkali-Soluble Acrylic Consolidants for Plaster: A Preliminary Investigation" *Studies in Conservation* 32, 1987, 145-152.

Eskert R.M. and Marcos R. "Deterioration of the stonework of Oviedo Cathedral" *Mater. Constr (Madrid)* 186, 1982, 79-88

Espinoza R., Matilde E. "Historia de la Contaminación atmosférica en la ciudad de México". *Biósfera* No. 1 Bol. V Abril 30, 1985, pp 9-12

Franco Brizuela, "Conservación del Templo Mayor de Tenochtitlan: Bienes Inmuebles", Tesis Lic. en Conservación y Restauración, INAH, México 1986.

Franco Ma. E. y Casares E. "Investigación de los Adhesivos Empleados en la Conservación en México" Escuela Nacional de Restauración, Conservación y Museografía "Manuel del Castillo Negrete", septiembre, 1980.

Franchi R., Galli G., and Manganelli C. del Fá. "Researches on the Deterioration of Stonework VI. The Donatello Pulpit", Studies in Conservation, 23, 1978, 23-37

Frediani P., Manganelli C del Fa., Matteoli U., Piacenti F., and Tiano P. "Perfluoropolyethers as Water Repellents for the Protection of Stone" ICOM Committee for Conservation 6th Triennial Meeting Ottawa 1981 81/10/6.

Gauri K. Lal "La Protección de La Piedra" (Univers. Restoration Inc., Washington D. C.) Studies in Conservation 1974, 78-83.

Grattan D. W. and Bilz M. "The Thermal Aging of Parylene and The Effect of Antioxidant", Studies in Conservation 36(1991)44-52.

Hammond, "The Exploration of The Maya World", Am. Scientist 70, 480 (1982).

Helmut Weber "Conservation and Restoration of Natural Stone in Europe" Presentation on the occasion of the annual APT-Conference (Association for Preservation of Technology) in Toronto, 1984.

Jauregui Ostos Ernesto. "La Distribución Espacial y Temporal del Monóxido de Carbono en la Ciudad de México y su relación con algunos factores Meteorológicos" Por publicar por el Instituto de Geografía de la UNAM, 1980, 93-124.

Kozlowski R., Magiera, J., Weber J. and Haber J. "Decay and Conservation of Pinczów Porous Limestone I. Lithology and Weathering". Studies in Conservation 35, 1990, 205-221.

Levenspiel O., "Chemical Reaction Engineering." 2nd edition Wiley, New York 1972.

Luckat, S. "Stone Deterioration at the Cologne Cathedral and other Monuments due to action of Air Pollutants." Proc. Int. Clean Air Congr., 4th 1977, 128-30.

Lund K., Fogler H.S., Mccune C.C. and J.W. Ault, "Acidization II The Dissolution of Calcite in Hydrochloric Acid", Chem. Engr. Sci., 30, 825, 1975.

Martínez Gloria Ma. and Martínez Enrico N. "Characterization of Stone from the Metropolitan Cathedral and from the facade of the National Museum at Tepotzotlán, México", Studies in Conservation 36, 1991, 99-110

Martínez P. de las Marias. "Química y Física de los altos Polimeros y Materias Plásticas" Ed. Alhambra, 1972.

Hansen Eric F. and Taketomo Amy G. "A Technical note on the Casting of Unsupported Polymeric Films" Studies in Conservation 34, 1989, 147-151.

Papadakis V.G., Vayenas C.G., and Fardis M.N. "A Reaction Engineering Approach to the Problem of Concrete Carbonation" Aiche Journal, October Vol. 35, No.10, 1989, 1639-1649.

Park J.Y., and Octave Levenspiel "The Crackling Core Model For The Reaction of Solid Particles" Chem. Engr. Sci., Vol 30 No 10-B, 1975, 1207-1214.

Plummer Niel L. and Wigley T.M.L. "The dissolution of calcite in CO₂-saturated solutions at 25°C and 1 atmosphere total pressure." Geochimica et Cosmochimica Acta. 1976. Vol. 40, 1976, 191-202.

Plummer L.N., Wigley T.M.L. and Parkhurst, "The Kinetics of Calcite Dissolution in CO₂-Water Systems at 5° to 60°C and 0.0 to 1atm CO₂." Amer. J. Sci., 278, 1978, 179.

Saiz-Jimenez C. and Bernier F. "Gypsum crusts on Building Stones a Scanning Electron Microscopy Study" ICOM Committee for Conservation 6th. triennial Meeting Ottawa 1981, 81/10/5.

Satterfield C.N. and Sherwood T.K., Role of Diffusion in catalysis, Addison Wesley, New York, 1963.

Schilling Michael R. "The Glass Transition of Materials used in Conservation "Studies in Conservation 34, 1989, 110-116.

Segovia N., Velazco I., Martínez G.M. and Martínez E. N. "Contribution of the Track -Etch Technique to the study of Conservation of Historical Monuments" Nucl. Tracks Radiat. Meds. Vol 15 Nos. 1-4, 1988, 609-702.

Skoulikidis Th and Papakonstantinou-Ziotiz P. "Mechanismo of Sulphation by Atmospheric SO₂ of the Limestones and Marbles of the Ancient Monuments and Statues" Br. Corros. J., Vol. 16, No.2, 1981. 63-69

Taylor P.R., de Matos M, and Martins G.P. "Modeling of Noncatalytic Fluid-Solid Reactions: The Quasi-Steady State Assumption" Metallurgical Transactions B Volume 14B. March 1983,49

Toufexis A. "Egypt Battles a Sleeping Devil" Time, May 27,1985 44-45

Vera R. y Ponce F. "Filtro Ayuda para el Mejoramiento del Aire Ambiental" Memoria de la Primera Reunión de Investigadores Universitarios en Contaminación Ambiental, 1986, Aptdo. Postal 70-360.-Deleg. Coyoacán 04510, México, D.F.

Wilson K. M. and Burns George, "The Stability of The Tomb of Nefertari 1904-1987", Studies in Conservation 34, 1989, 153-170.

Winkler, "Weathering Rate of Stone in Urban Atmospheres", In Conservation of Stone, R. Rossi-Manaresi, Ed. Centro per la Conservation Della Sculture All'Aperto, Bologna, 1976.

Young A. J. "Chemistry a human concern", New York, Macmillan Publishers, London, 1978.

APENDICE A

El consolidante OH es un producto a base de éster etílico del ácido silícico y es recomendado para el tratamiento de todos los materiales de construcción minerales absorbentes. Las propiedades físicas reportadas por los fabricantes del OH, se muestran en la tabla A.

Los sólidos de Mowilith son resinas sólidas, a base de acetato de polivinilo, transparentes, incoloras, insípidas, inodoras e insolubles en agua, las soluciones de Mowilith 50, contienen aproximadamente un 23 por ciento de sólido. Sus propiedades mecánicas dependen enormemente de los restos del disolventes que hayan podido quedar en el material, así como de los cambios de temperatura y humedad del ambiente.

El Mowilith DM1H es una dispersión copolímera de acetato de polivinilo y un éster del ácido maléico. Se recomienda en especial para fabricación de pinturas y como aditivo en el ramo de construcción. Las dispersiones tienen buena adhesión a substratos minerales. Los adhesivos a base del Mowilith DM1H tienen buena resistencia al agua, así como también a esfuerzos por tiempo prolongado. Las películas secas del Mowilith DM1H son suaves, tenaces y un poco pegajosas. Las propiedades físicas reportadas por los fabricantes se muestran en la tabla B.

El Mowiol es el nombre comercial del alcohol polivinílico, éste es soluble en agua e insoluble en disolventes orgánicos y tiene características similares al almidón. Las disoluciones acuosas se usan para impregnaciones, encolados y aprestos en la industria textil y petrolera, y forma como espesante y coloide protector.

El Primal es un copolímero acrílico soluble en agua que es empleado en la restauración de monumentos.

El Paraloid B72 (Acryloid) es un copolímero derivado del metil-etil metacrilato, no se decolora, tiene poca resistencia mecánica por lo que su uso se limita a consolidaciones superficiales, no cambia a la apariencia, presenta gran resistencia a la abrasión y al desprendimiento, es estable al calor y a la luz U.V. resiste productos químicos y es compatible con resinas vinílicas y silicón.

TABLA A

Propiedades físicas	
Contenido en éster etílico del ácido silícico	75% en peso
Contenido de disolventes	25% en peso
Densidad a 25°C	apr. 0.94
Índice de refracción a 25°C	apr. 1.38
Viscosidad (medida en copa DIN de 2mm)	42 s
Color	incoloro hasta amarillento
Catalizador	neutro
Punto de inflamación	+2°C
Temperatura de ignición	+230°C

TABLA B

Características

Contenido de sólidos	51%
Coloide protector	Alcohol polivinílico
Diámetro de partícula	0.3 - 2 micras
Viscosidad Brookfield RVT	260 - 1200cps
Valor pH	3.0 a 4.5
Temperatura mínima de formación de película	0°C
Resistencia al congelamiento (prueba laboratorio)	-5°C
No. de Acidez	2mgKOH/g