



## CONSERVACIÓN DE MATERIALES CALCÁREOS ARQUEOLÓGICOS

Esmeralda Martínez Piñeiro<sup>2</sup>, Gilberto Álvarez Guzmán,<sup>1</sup> Jorge Cervantes Jáuregui<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Departamento de Química, Laboratorio de Química y Tecnología del Silicio, División de Ciencias Naturales y Exactas, campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato, Guanajuato, Gto. 36050.

<sup>2</sup>Posdoctorante en el Departamento de Química, Cuerpo Académico de Química y Tecnología del Silicio, División de Ciencias Naturales y Exactas, campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato, Guanajuato, Gto. 36050.

[esmemapi@gmail.com](mailto:esmemapi@gmail.com) [g.alvarez@ugto.mx](mailto:g.alvarez@ugto.mx), [jauregi@ugto.mx](mailto:jauregi@ugto.mx)

### RESUMEN

México es un país que cuenta con una gran cantidad de materiales calcáreos que han sido aprovechados para la construcción de diversos sitios arqueológicos prehispánicos. Con la finalidad de seguir conservando la belleza de estos monumentos, parte esencial de la historia del país, es necesario emplear diversos tipos de formulaciones basadas en compuestos químicos para mitigar los efectos dañinos del medio ambiente. Actualmente existen una gran diversidad de formulaciones consolidantes e hidrofugantes que combinan sus propiedades para incrementar la efectividad de los tratamientos. Algunos de ellos cuentan con propiedades autolimpiantes o que aumentan la impermeabilidad de las rocas. En este trabajo se revisan las características de algunas de las mejores formulaciones para conserva de piedras calizas.

**Palabras clave:** Consolidantes, calizas, calcáreo, arqueología.

### ABSTRACT

Mexico is a country with a great variety of calcareous materials that have been used for the construction of various archaeological sites. In order to preserve the beauty of these monuments, it is necessary to employ various types of chemical formulations to mitigate the harmful effects of the environment. Currently there is a great diversity of consolidants and hydrophobic formulations that combine their properties to increase the effectiveness of treatments. For instance, some of them have self-cleaning properties or others able to increase the rocks impermeability. In this work, the characteristics of some of the best formulations to conserve limestone are reviewed.

**Key words:** consolidants, calcareous, archaeological, stone conservation



## ¿QUÉ SON LOS MATERIALES CALCÁREOS?

Desde tiempos ancestrales, la roca ha sido usada frecuentemente para edificar construcciones o tallar elementos decorativos como estelas, frisos, estatuas, etc. En nuestros días podemos encontrar obras maestras como Machu Picchu, Chichen Itzá o Teotihuacán, que fueron constituidas principalmente por rocas y que hoy en día aun podemos asombrarnos con su magnificencia. Para seguir disfrutando de estas obras de arte es indispensable estudiar y comprender la forma en la que el intemperismo causa estragos en ellos, con el fin de encontrar soluciones multidisciplinarias que permitan salvaguardar su estructura y, a la vez, puedan mantener su apariencia original el mayor tiempo posible, con el propósito principal de privilegiar la conservación de la memoria histórica.

En México, uno de los principales constituyentes de los edificios arqueológicos son las piedras carbonatadas o calcáreas, entre las que podemos encontrar calizas y dolomitas. Estas piedras representan una quinta parte de las rocas sedimentarias que podemos encontrar en el registro estratigráfico. Las piedras calcáreas están constituidas en más de un 50% de minerales de carbonato, siendo representadas principalmente por la calcita, dolomita, caliche y aragonita. Los tipos de rocas carbonatadas se dividen en (Guerrero-Hernández, 2001):

- *Físico-químicas*: divididas en marga, travertino, tobas calizas y caliche
- *Bioquímicas*: conformadas por calizas de bacterias y algas

- *Organógenas*: compuestas por calizas lumaquelas conchíferas, eucrinatas, biohémicas, biostrómicas, creta y nummulíticas
- *Metasomáticas*: constituidas por dolomías y calizas dolomíticas.

La caliza está compuesta principalmente de carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) además de alúmina, silicatos, compuestos de hierro, sodio, potasio, azufre y fósforo. Puede originarse como consecuencia de la descomposición de fragmentos de esqueletos de carbonato, así como la erosión de otras rocas y por la adhesión de partículas de carbonato formadas por precipitación química primaria. Se presenta en formas muy diversas: cristalizada, como calcita y aragonito; cristalina como mármol (Figura 1); compacta como caliza ordinaria; amorfa como creta, marga, etc., (Zemante López & Zapata Martínez, 2015). Generalmente a las calizas se les designa usando nombres basados en la textura de las piedras. La calcita era un material de uso tan común que incluso se obtenían derivados como la cal, el polvo de piedra, estuco etc., que eran empleados para decorar los mismos edificios (García-Solís, 1997). En nuestros días la calcita puede calcinarse para producir cal viva, fragmentarse para fabricar cemento, grava y arena, además que constituye la materia prima para la industria del cemento Pórtland, cal hidratada, calcita, construcción, mármol, agricultura, agregados pétreos. Ejemplo de su uso en la arqueología se encuentra la zona arqueológica de Río Bec, al sureste de Campeche, la cual fue construida con caliza obtenida de canteras locales, mientras que sus decorados eran



fabricados con estuco y los aplanados hechos con cal (Straulino-Mainou, 2012).



Figura 1 El mármol y las calizas son ejemplos de piedras conformadas por carbonato de calcio (marmorja, 2020).

Por otra parte, el caliche es una capa de sedimentos gruesos o suelos meteorizados que está compuesta principalmente por carbonato de calcio y otros cementantes como carbonato de magnesio, yeso, sílice y óxido de hierro. Este tipo de roca se encuentra comúnmente en zonas áridas o semiáridas, pero también puede encontrarse en zonas tropicales (Ahedo Díaz, 2020). La dureza del caliche depende de que el material cementante llene los vacíos intersticiales de las partículas de sedimento (Alonso-Zarza & Wright, 2010).

Las piedras calizas se pueden obtener en muchos lugares de México. De acuerdo con la Secretaria de Economía, en 2017 los mayores estados productores de caliza fueron Campeche, Nuevo León, Quintana Roo, Yucatán, Hidalgo, Chiapas, San Luis Potosí, Veracruz, Guerrero y Tamaulipas (Dirección General de Desarrollo Minero, 2020).

### ¿Cuáles son sus principales alteraciones de las rocas?

Las alteraciones de las rocas tienen diferentes grados de deterioro que se vinculan directamente con la porosidad, tamaño de los poros, distribución del tamaño del poro y composición química.

Las alteraciones de las rocas son resultado de los fenómenos naturales atmosféricos, alteración química o física de las propiedades propias de la roca o disminución de su condición, calidad o funcionalidad. Estos daños los podemos clasificar en 5 grupos diferentes (Figura 2):



Figura 2 Tipos de alteraciones en la roca

Las calizas se componen de carbonato de calcio, cuyos aniones de  $\text{CO}_3^{2-}$  se encuentran en capas intercaladas con cationes de calcio  $\text{Ca}^{+2}$ . Estas rocas tienden a formarse en capas, por lo que el mecanismo más común de deterioro es la fractura ocasionada por el estrés entre las distintas capas facilitando la formación de láminas o bloques. También es posible que existan microfisuras dentro de las calizas que provoquen el desprendimiento de partículas pequeñas.



En los materiales arqueológicos se debe considerar que las rocas forman parte de una edificación con una función determinada. Es decir, cada roca estará sujeta a tensiones y compresiones estructurales de acuerdo con la posición en la que se encuentran y su localización dentro del edificio, por lo que no se puede decir que una roca localizada en un pilar esté sometida a las mismas tensiones que la que se encuentra en una fachada. Por lo tanto, la ubicación de la roca será un factor determinante en los agentes de deterioro. Además, hay cargas periódicas producidas por lluvia, viento, granito, etc. Todo esto pueden producir desplazamientos entre fisuras, grietas y elementos.

En la calcita, la temperatura es un factor muy importante en su deterioro, ya que ésta sufre comúnmente de anisotropía dilatómica porque se dilata y contrae en diferentes sentidos según el eje cristalográfico (Bellas Artes, 2019). El proceso puede generar marcados efectos en mármoles, como, por ejemplo, la deformación plástica que puede aparecer sobre losas delgadas de este material. Otro factor importante es la porosidad de las calizas provocan una expansión volumétrica como consecuencia de la absorción hídrica.

En las rocas se puede experimentar disolución cuando se expone a una acción prolongada del agua y del dióxido de carbono. La disolución de carbonatos es un caso especial, ya que la calcita es escasamente soluble en agua pura, pero se acelera el proceso de disolución en presencia de ácido carbónico ( $H_2CO_3$ ) el cual a su vez forma bicarbonato cálcico que es muy soluble. El bicarbonato cálcico puede migrar o precipitar nuevamente en

forma de calcita formando concreciones o costras superficiales de aspecto blanquecino.

El  $CO_2$  del suelo se incrementa con las plantas, fauna de suelo, microfauna y microflora, organismos que además producen una serie de ácidos orgánicos y agentes quelantes que incrementan la disolución de los carbonatos. Al proceso en el que se disuelve la caliza y recrystaliza se le conoce como karstificación (Fundación Pro Rebus, 2021), cuya consecuencia principal es que se generan relieves sobre la piedra que lleva a la aparición de oquedades y otros problemas macroscópicos. La disolución y recrystalización modifica el tamaño y forma de los nódulos carbonatados de los suelos dando lugar a la formación de cristales aciculares generando “pseudomicelios” y áreas cubiertas con carbonatos secundarios que caracterizan los ambientes húmedos (Khokhlova, 2001).

En el Patrimonio Cultural calcáreo podemos ver estos efectos a una escala menor generando oquedades pequeñas interconectadas de escala milimétrica o centimétrica. Esto afecta la estabilidad arquitectónica mientras que la karstificación propicia la disgregación o pulverización de la roca, afectando en gran medida su apariencia (Vergès-Belmin, 2008).

Otro factor que altera el patrimonio cultural es la actividad de algunos organismos vivos cuyo metabolismo dañan los materiales causando biodeterioro. Los principales organismos vivos que producen este biodeterioro son algas, líquenes, briofitos, bacterias, hongos, hasta animales más grandes como



aves o el mismo ser humano (Sameño Puerto & García Rowe, 1995).

Un ejemplo de biodeterioro son los causados en los caliches pertenecientes al sitio arqueológico “Cerro de los Remedios” en Guanajuato, dónde se puede observar un cambio en el color de las superficies de los caliches ocasionadas por la presencia de microorganismos. (Álvarez Guzmán & al., 2016). En la zona maya de Yucatán se pueden encontrar depósitos verdes y negros en rocas calizas. Estos son provocados principalmente por bacterias, hongos y algas, los cuales llevan a cabo procesos de biosolubilización, es decir, producción de metabolitos ácidos que dañan al sustrato potencializando los efectos agresivos de la corrosión atmosférica (Videla, H., 2003).

### **¿QUÉ TRATAMIENTOS PUEDEN EVITAR EL DETERIORO?**

Una de las grandes consecuencias de todos estos deterioros en las rocas es la pérdida de cohesión de las piedras y propiedades mecánicas. En ese caso deben de aplicarse un tratamiento conocido como consolidación que permitirá mantener la integridad de la piedra. Se conoce como consolidación al proceso que permite devolver o restaurar la fuerza de una piedra debilitada por el deterioro para prolongar su estabilidad (Pierce, 1996).

Los procesos de consolidación siguen tres procesos:

- Reemplazar los componentes susceptibles a meteorización por otros más resistentes.
- Precipitar sílice, si es el caso en función de la naturaleza de la

piedra, para recubrir los poros de la piedra y unir los granos sueltos.

- Cementación de los granos sueltos por medio de la impregnación.

La similitud de los consolidantes inorgánicos con los componentes de la piedra los hacen los candidatos idóneos para el trabajo, pero desafortunadamente sus propiedades mecánicas son inferiores a los orgánicos y su capacidad de penetración por los poros es tan bajo que solamente actúa superficialmente.

Existen diferentes tipos de consolidantes, pero principalmente los podemos clasificar en inorgánicos y orgánicos. Los consolidantes inorgánicos tienen una naturaleza semejante a la de la roca, poseen una gran duración e inercia frente a la radiación UV. Sin embargo, son muy frágiles, poco elásticos y con poca penetración. Esto último provoca que se generen películas sobre la superficie cambiando su aspecto y favoreciendo la formación de sales solubles que cristalizan en el interior de los poros, generando tensiones que afectan la cohesión de la piedra. Por otra parte, los consolidantes orgánicos pueden ser de origen natural y tienen efecto hidrófugo. Suelen tener viscosidad elevada que provoca que tengan poca penetración. También presentan problemas de migración de la solución desde el interior a la superficie, dando como resultado que actuarán en zonas muy pequeñas (Reuelta Camacho, 2010).

No todos los consolidantes funcionan con la misma efectividad para todos los materiales. Para conocer la eficacia de un consolidante (Doehne, 2003), se deben de evaluar las siguientes características:

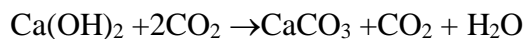


- Profundidad de penetración
- Efecto en la apariencia
- Compatibilidad con el sustrato
- Durabilidad del tratamiento
- Permeabilidad de agua y de vapor
- Facilidad de aplicación
- Daños a la salud

Existen muchos tratamientos consolidantes para materiales calcáreos, pero los más modernos se describen a continuación.

### **Soluciones de Hidróxido de Calcio**

El hidróxido de calcio reacciona con el dióxido de carbono del medio ambiente para obtener carbonato de calcio:



Este método es aplicable a rocas calcáreas o con cementos carbonatados porque asemeja a los procesos naturales de carbonatación. Uno de los grandes inconvenientes es que tiene muy poca penetración, por lo que solo se queda en la superficie además de que no se asegura que toda la solución se convierta a carbonato de calcio. Estos inconvenientes se han mitigado un poco aplicando varias lechadas de cal que penetran mejor en la roca. Este tratamiento ha sido empleado para algunos monumentos arqueológicos compuestos de caliche, como es “Casa Grande” en Arizona, Estados Unidos para evitar la falta de carbonato de calcio de la matriz del caliche, al ser expulsado hacia la superficie por los ciclos de humedad-sequía. (Matero, 2013)

En los últimos años han surgido tratamientos con nanopartículas de hidróxido de calcio  $\text{Ca(OH)}_2$  que se emplean para fortalecer murales, piedras calizas a la vez que pueden neutralizar el

ácido sulfúrico que daña tanto a la madera como al papel. Al disminuir el tamaño de las partículas se incrementa su penetración en la matriz de la roca. Otra gran ventaja del empleo de nanopartículas es que al introducir nanopartículas altamente cristalinas se producen redes que son particularmente resistentes a los esfuerzos mecánicos y el clima (Baglioni & Carretti, 2015). Sin embargo, el factor clave para la efectividad de este tratamiento son las condiciones ambientales en la que se lleva a cabo la consolidación.

Las nanopartículas de hidróxido de calcio también son empleadas para recobrar las propiedades mecánicas de los huesos arqueológicos cuyo deterioro principal sigue un mecanismo similar a la osteoporosis (Natali, 2014).

### **Hidroxiapatita**

La hidroxiapatita es conocida por ser el principal mineral que compone los huesos, pero sus propiedades físicas y químicas han permitido que tenga un sin número de aplicaciones que van más allá de ser solamente empleado en implantes de huesos y que involucra como medio para liberación de fármacos, tratamientos dentales, absorción de contaminantes, consolidante de esculturas, y hasta en la conservación de diferentes materiales. La hidroxiapatita está compuesta de calcio con la fórmula química  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , por lo que es compatible con un gran número de materiales calcáreos, como piedras calizas, mármol, caliche, etc.

La hidroxiapatita se emplea como capa protectora para consolidación y protección de esculturas de mármol y piedras calcáreas (Figura 3). Gran parte de los proyectos de conservación con



hidroxiapatita plantean la síntesis *in situ*, es decir, se aplican disoluciones de fosfato de amonio para que interactúen con la matriz calcárea, penetren en las grietas y favorezcan el crecimiento de los cristales de hidroxiapatita. Actualmente existe el proyecto HPA4MARBLE de la Unión Europea (Sassoni E. e., 2020) que plantea usar una densa capa de hidroxiapatita para cubrir las superficies de varias esculturas de mármol previniendo su corrosión. La baja viscosidad de las disoluciones de fosfato de amonio permite que penetren fácilmente dentro de las fisuras y grietas para reestablecer la cohesión entre los granos de calcita sueltos y evitar su pérdida. Este procedimiento es más compatible y durable que sus equivalentes comerciales, además de que su tiempo de curado es corto por ser de 24-48 horas (Sassoni E. , Hydroxyapatite and Other Calcium Phosphates for the Conservation of Cultural Heritage: A review, 2018). Algunos de los inconvenientes de este método son la existencia de varias fases metaestables de fosfatos que pueden aparecer si no se controlan las condiciones del sustrato, sobre todo del pH (Sassoni, Naidu, & Scherer, The use of hydroxyapatite as a new inorganic consolidant for damaged, 2011) .

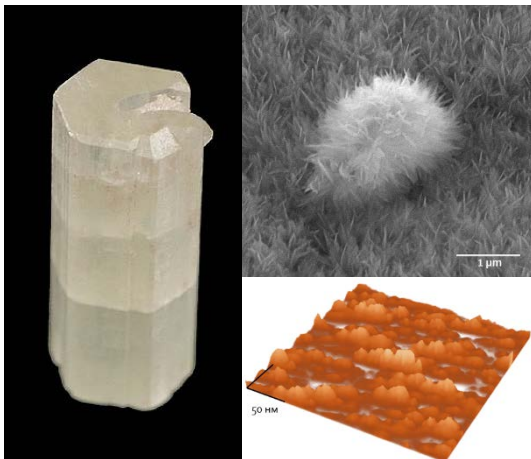


Figura 3 Cristal de una celda cristalina hexagonal de hidroxiapatita, en MEB se observa el crecimiento acicular de los cristales sobre la superficie y en MFA también se puede observar la nanocapa de cristales sobre el sustrato (Minovich, 2020).

Existen diferentes métodos para la síntesis de hidroxiapatita, y en algunas ocasiones se pueden emplear bacilos para acelerar el proceso. Por ejemplo, en el Cemento Portland (Turner, J., & A., 2017) se sintetiza hidroxiapatita aprovechando la actividad metabólica de pseudomonas fluorescentes (Figura 4) que incrementan el pH del medio para favorecer la formación de hidroxiapatita. El ion amonio reacciona con el fosfato en el medio, dando lugar a fosfatos de amonio los cuales generarán a su vez hidroxiapatita bajo las condiciones indicadas de temperatura y presión. Este procedimiento puede ser aplicado tanto en superficie arquitectónicas frágiles como en materiales biológicos.

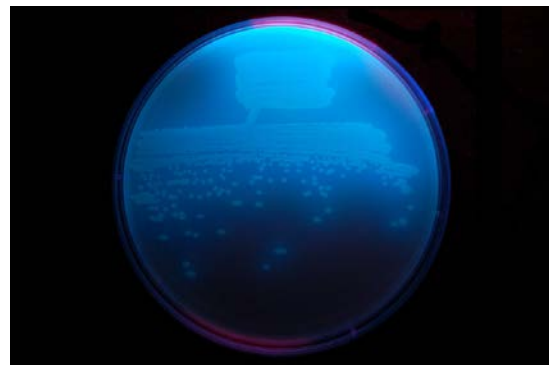


Figura 4 El bacilo *Pseudomonas fluorescens* en luz UV y es empleado para acelerar el proceso de reacción de la hidroxiapatita (Ninjatacoshell, 2021)

Otras de las ventajas del empleo de hidroxiapatita es que cuenta con una solubilidad y tasa de disolución menor que la de la calcita, además de que los parámetros de red de su celda cristalina coinciden con los de la calcita, favoreciendo la formación de una capa coherente y epitaxial sobre la calcita (Sassoni E. , Hydroxyapatite and Other



calcium phosphates for the Conservation of Cultural Heritage: A review, 2018).

La hidroxiapatita también puede ser empleada en piedras calizas incrementando su módulo elástico y su resistencia a la tracción (Sassoni & al., Consolidation of calcareous and siliceous sandstones by hydroxyapatite: Comparison with a TEOS-based consolidant, 2013).

### **Hidroxiapatita y fungicidas**

En la hidroxiapatita se pueden sustituir algunos iones con estroncio, bario o plata para que tenga una acción fungicida (Fierăscu, Fierăscu, Ion, & Radovici, 2014). Los consolidantes se aplicaron esparciendo suspensiones hidroalcohólicas sobre probetas contaminadas. La hidroxiapatita con sustituciones de estroncio mostró una mayor acción fungicida que la hidroxiapatita con otros dopantes.

Por otra parte, al incorporar plata en la síntesis de hidroxiapatita se mejoró significativamente la actividad antimicrobiana, mostrando que esta efectividad se puede variar al controlar la cantidad de plata. (Fierăscu, y otros, 2018)

Cabe destacar que la mayoría de los estudios de estas sustancias se enfocan solo en la acción fungicida y antimicrobiana, por lo que hace falta analizar su desempeño como consolidantes.

### **Hidroxiapatita y partículas autolimpiantes**

En los sustratos calcáreos es común observar la acumulación de manchas oscuras producto de la sulfatación ambiental que afectan la belleza de los monumentos arquitectónicos. El tratamiento habitual de limpieza consiste en usar productos químicos o limpieza láser, lo que hace de este proceso requiera muchas horas/hombre, además de que generalmente involucra zonas muy inaccesibles. Para facilitar esta labor, es posible emplear partículas con habilidades “autolimpiantes” que eviten la acción de la sulfatación. Estas partículas son materiales fotocatalizadores capaces de oxidar contaminantes y bio-organismos gracias a las reacciones redox que se llevan a cabo en la superficie cuando los pares electrón-hueco generados por la irradiación de la luz, migran a la superficie. Entre los materiales fotocatalizadores se encuentra el  $\text{TiO}_2$ , por lo que sus nanopartículas se aplican constantemente en pinturas, morteros, vidrios y demás materiales arquitectónicos modernos.

Generalmente las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  se aplicaban directamente a la superficie de la pieza arquitectónica por medio de suspensiones coloidales, pero lamentablemente muchas de estas nanopartículas solo se encuentran ligadas a la superficie de forma física y se pierden por la acción de la lluvia. Con la finalidad de incrementar su permanencia, se combinaron las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  con la formación de hidroxiapatita in situ por medio de soluciones de fosfato de amonio. Esto no solo incrementa la fijación de las nanopartículas a la superficie, mejorando la microestructura

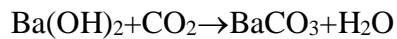




de la capa de hidroxiapatita debido a que las nanopartículas funcionan como semillas provocando que los cristales de hidroxiapatita crezcan más ordenados (E., E, Roveri, & Franzoni, 2018).

### **Hidróxido de bario**

En este método se aplica hidróxido de bario sobre la piedra y reacciona con el dióxido de carbono para formar carbonato de bario.



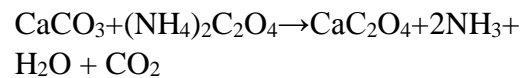
Los radios iónicos del bario y calcio son muy parecidos, por lo que el primero realiza una sustitución en la estructura del carbonato. El hidróxido de bario tiene baja solubilidad en el agua, e ingresa fácilmente por los poros, dando como resultado la formación de carbonato de bario en el centro del poro. Esto fortalece la estructura causando el efecto consolidante.

Una forma de facilitar la precipitación del carbonato de bario es incorporando una solución concentrada de hidróxido de bario al 20% y urea al 10%. La urea se descompone en dióxido de carbono que ayuda a la carbonatación y el amoníaco se libera al medio ambiente como gas.

Este tratamiento tiene amplia compatibilidad con las calizas por la similitud en los coeficientes de dilatación térmica, además de que en sustratos contaminados se formarían sulfatos de bario (barita) cristales que son muy estables, poco solubles y no dañan la matriz.

### **Oxalato de amonio**

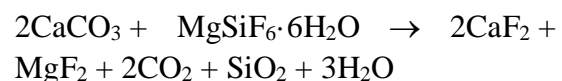
Este tratamiento consiste en aplicar por 24 horas una papeta al 5% de oxalato de amonio en una matriz de carbonato de calcio para dar lugar a la formación de oxalato de calcio in situ, siguiendo la reacción (Dreyfuss, 2019):



Una de sus ventajas es que cuenta con una excelente difusión dentro de los poros del sustrato, alcanzando hasta unas 200 micras de profundidad (Matteini, Colombo, Botticelli, Casati, & C. Conti, 2013). Lamentablemente la solubilidad del oxalato de calcio es similar a la calcita, lo que no puede asegurar su funcionalidad a largo plazo, además de que no hay una mejoría sustancial en las propiedades mecánicas (Scherer & Sassoni, 2016).

### **Fluoro-silicatos**

En las piedras calizas es muy común el empleo de ácido fluorhídrico para obtener fluoruro cálcico. Cuando las sales de magnesio y zinc interaccionan con una matriz calcárea, se forma fluoruro cálcico, un compuesto de baja solubilidad en agua, siguiendo esta reacción:



Después de la reacción química precipitan fluoruro de calcio y de magnesio, a su vez que se libera dióxido de carbono al ambiente y agua. El efecto consolidante se produce en dos sentidos ya que por una parte se forma un cementante con el ácido silícico polimérico y por otra se protege contra la acción de los ácidos.



Estos consolidantes provocan cambios de color visibles a simple vista, lo que desvirtúa su uso (Wheeler, 2005).

### **Alquil-alcoxi-silanos**

Estos compuestos se caracterizan por presentar radicales Si-C-H (alquil) y Si-O-C (alcoxi). La consolidación se consigue por hidrólisis al reaccionar con el agua y liberar alcoholes, o por polimerización que representa la reacción entre monómeros/prepolímeros hidrolizados y liberación de agua, en un complejo proceso sol-gel. Una de sus grandes ventajas radica en que además de propiciar una consolidación parcial, principalmente vuelven a las superficies hidrofóbicas, reduciendo la erosión por diversos agentes, además de que pueden penetrar fácilmente en los poros (Feigao, Weiping, & L., 2019).

Lamentablemente, no hay interacciones químicas fuertes entre los minerales carbonatados y los materiales consolidados ya que los silanos solo se quedan en los poros sin ligarse químicamente con la calcita, lo que impide que el tratamiento perdure (Da Fonseca & al., 2017). Otro de los grandes inconvenientes de estos consolidantes es que se craquela con facilidad, lo que afecta la apariencia de los objetos que se quieren conservar. Por otra parte, los pros del gel formado por la hidrólisis de alcoxisilanos es denso con diferentes tamaños de poros que bloquean que el vapor de agua se disperse.

## **HÍBRIDOS**

### **TEOS-Hidroxiapatita**

La adición de nanopartículas de hidroxiapatita en TEOS mejora las cualidades consolidantes del TEOS al reducir las fisuras, incrementa el ángulo de contacto y aumenta la rugosidad de la superficie (Luo, Xiao, & Zhang, 2015). También se mejoran las propiedades mecánicas, no hay un cambio de color significativo y hay una resistencia considerable al envejecimiento acelerado. Sin embargo, no hay diferencias significativas entre usar nanopartículas de hidroxiapatita o de cualquier otro tipo (Maravelaki & Verganelaki, 2018).

### **THEOS-quitosano y MeTHEOS-quitosano**

Al combinar los alcoxi-silanos con segmentos elásticos disminuye el craquelado en la superficie. El quitosano es altamente compatible con THEOS y MeTHEOS, incluso es capaz de generar un material transparente en el que no se separan sus componentes, además de que tiene actividad antimicrobiana.

THEOS-quitosano es un híbrido usado como consolidante que puede aumentar la dureza en un 33% en cantera gris y hasta un 16% en caliche. Por otra parte, MeTHEOS-quitosano tienen propiedades hidrofóbicas, por lo que impermeabiliza las superficies de caliche, cantera gris y cantera rosa (Meléndez-Zamudio, y otros, 2021).



## CONCLUSIONES

Las piedras calcáreas sufren de deterioros por la meteorización del medio ambiente. Existen diferentes tipos de consolidantes que mejoran la apariencia y propiedades de las piedras. Entre estos podemos encontrar métodos novedosos que pueden autolimpiarse, así como híbridos que combinan las propiedades de varios consolidantes propiciando una sinergia tal que potencian sus propiedades particulares relevantes y con ello mejoran su efectividad.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a CONACYT (proyecto 284510), apoyado por el Fondo Sectorial de Investigación para la Educación. La Dra. Martínez quiere agradecer al CONACYT (CVU 132061) por la beca de Estancia Posdoctoral por México obtenida para realizar este trabajo.

## Referencias

- Baglioni, P., & Carretti, E. a. (2015). *Nature Nanotechnology*, 287-290.
- Da Fonseca, S., & al., e. (2017). *New J. of Chem*, 14, 2458-2467.
- Dirección General de Desarrollo Minero. (2020). Perfil de mercado de la caliza, México: Secretaria de Economía.
- Doehne, E. e. (2003). *Studies in conservation*(4), 13-25.
- Dreyfuss, T. (2019). *Herit Sci*, 7(5).
- E., S., E, D., Roveri, N., & Franzoni, G. W. (2018) *Materials*, 11(177), 1-16.
- Feigao, X., Weiping, Z., & L., D. (2019). *Progress in Organic Coatings*, 127, 45-54.
- Fierăscu, I., Fierăscu, R., Ion, R., & Radovici, C. (2014). *Rom. J. Mater*, 44, 292-297.
- Fierăscu, I., Fierăscu, R., Somoghi, R., Ion, R., Moanta, A., Avramescu, S., . . . Ditu, L. (2018). *Appl. Surf. Sci.*, 438, 127-135.
- Fundación Pro Rebus. (18 de 03 de 2021). Obtenido de <http://www.raing.es/es>
- Galán Caballero, M. (2019). Alteraciones específicas de la escultura en piedra. Boletín Bellas Artes, Madrid: Universidad Complutense de Madrid.
- García-Solís, C. V.-P (1997). *El deterioro de piedra en la zona arqueológica de Chicanná, Campeche y una propuesta para su conservación*. Tesis de licenciatura en conservación-restauración de bienes muebles, México, ENCRyM-INAH
- Guerrero-Hernández, C. (2001). *Temas de ciencia y tecnología*, 5(14), 3-14.
- Khokhlova, O. S. (2001). *Geoderma*, 104, 115-133.
- Luo, Y., Xiao, L., & Zhang, X. (2015). *J. Cult. Herit*, 16, 470-478.
- Maravelaki, P., & Verganelaki, A. (2018). *Hybrid Consolidant of NanoHydroxyapatite and Silica Inspired from Patinas for Stone Conservation. In Advanced Materials for the Conservation of Stone (pp. 79-95)* Berlin: Springer, Cham.



- Marmorja, K. (2020). Recuperado el abril de 2021, de <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:MarbleUSGOV.jpg>
- Matero, G. (2013). *Conservation and Management of Archaeological Sites*, 3(4), 203-224.
- Matteini, M., Colombo, C., Botticelli, G., Casati, M., & C. Conti, R. N. (2013). *Monitoring Conservation Management. Built Heritage*, 1278-1286
- Meléndez-Zamudio, M., Bravo-Flores, I., Ramírez-Oliva, E., Guerra-Contreras, A., Álvarez-Guzmán, G., Zárraga-Nuñez, R., Cervantes, J. (2021). *Molecules*, 26.
- Minovich. (s.f.). Recuperado abril de 2021, de Wiki Commons: <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=44655322>
- Natali, e. a. (2014). *Langmuir*, 30, 660-668.
- Ninjatacoshell. (Abril de 2021). *Wiki Commons*. Obtenido de <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=14831039>
- Revuelta Camacho, E. (2010). *Comportamiento de productos consolidantes aplicados a piedras impregnadas de sales solubles. Cambio en las propiedades mecánicas y respuesta a los factores de deterioro*. Tesis de Ingeniería Química Sevilla, España, Escuela Técnica Superior de Ingenieros.
- Sameño Puerto, M., & García Rowe, J. (1995). *Biodeterioro. Alteración biológica de monumentos y obras de arte*. Boletín informativo.
- Sassoni, E. (2018). *Materials*, 11(4), 557.
- Sassoni, E. e. (2020). *IOP Conf. Ser.: Mater Sci. Eng*, 949(011005).
- Sassoni, E., & al., e. (2013). *J. Cult Her*, 14S, e103-e108.
- Sassoni, E., Naidu, S., & Scherer, G. (2011). *J. Cult. Herit.*, 12, 346-355.
- Scherer, G., & Sassoni, E. (2016). *Proceedings of the International RILEM Conference Materials, Systems and Structures in Civil Engineering*, (págs. 1-10). Lyngby.
- Straulino-Mainou, L. (2012). *Boletín de la sociedad Geológica Mexicana*, 64(1), 49-60.
- Turner, R., J., R., & A., H. (2017). *ACS Applied Materials & interfaces*, 9, 31401-31410.
- Vergès-Belmin, V. (2008). *Champigny/Marne, France.. Monuments et Sites*, 79.
- Videla, H. A., Guiamet, P. S., & de Saravia, S. G. G. (2003). Biodeterioro de materiales estructurales de sitios arqueológicos de la civilización maya. *Revista del Museo de la Plata*, (44), 1-11
- Wheeler, G. (2005). Los Ángeles: Getty Publications.
- Zemante López, C., & Zapata Martínez, F. (2015). *Estudio de las características de rocas calcáreas típicas en la producción de cales en el municipio de vijes*. Tesis de Ingeniería, Universidad del Valle, FI, Santiago de Cali.