

La Investigación Científica en la Conservación de Monumentos de Cantera

Ramón Zárraga Nuñez*, Jorge Armando Cervantes Jáuregui*, Dolores Elena Álvarez Gasca**, Veridiana Reyes Zamudio*** y Ma. del Carmen Salazar Hernández*

RESUMEN

Uno de los grandes temas en debate dentro de la conservación del patrimonio cultural tangible lo constituye lo relativo a los monumentos construidos en base a piedra, particularmente la piedra de cantera para esta región del centro de México. En este trabajo se presenta una revisión sobre diversos aspectos relacionados a la cantera rosa: con sus características como material de construcción, sus procesos de deterioro o degradación y los fundamentos de algunos de los procedimientos empleados para su conservación, se enfatiza en la etapa de consolidación donde se utilizan alcóxidos de silicio o alcoxisilanos.

ABSTRACT

The conservation of stone-based monuments which are part of the tangible cultural heritage is always under debate due to the complexity of the materials used such as the sandstone in the central region of Mexico. A review of diverse aspects related to sandstone (specifically quarry pink) is treated in the present work. Its properties as building material, its decay or degradation processes and most common techniques available for its conservation are discussed, emphasizing the consolidation stage applying alkoxysilanes.

Recibido: 31 de Marzo de 2006
Aceptado: 10 de Agosto de 2006

INTRODUCCIÓN

EL PAPEL DE LA INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA EN LA PRESERVACIÓN DEL PATRIMONIO CULTURAL

Las primeras manifestaciones en la utilización de estudios y métodos científicos en la conservación de colecciones museísticas, arte y monumentos tuvieron lugar en las postrimerías del siglo XVIII con los trabajos del revolucionario científico alemán Heinrich Klaproth (1743-1817), quien analizó la composición metálica de las monedas antiguas. Klaproth fue prontamente seguido por otros, y a comienzos del siglo XIX, el químico francés Jean-Antoine Chaptal publicó estudios sobre los pigmentos descubiertos en las ruinas de Pompeya y un tratado de 4 volúmenes en 1806, *La Chimie appliquée aux arts*, al mismo tiempo que el científico británico, Sir Humphry Davy (1778-1829) hacia lo propio con su investigación sobre los colores encontrados en varios sitios arqueológicos del otrora Imperio Romano, que lo llevó a descubrir la composición del pigmento "azul egipcio" en 1815. Otros científicos, como el químico Michael Faraday (1791-1867), quien estudió los efectos de protección del vidrio en las pinturas de la Galería Nacional de Londres y el metalurgista alemán Ernst von Bibra, quien escribió un compendio sobre análisis metálico basado en un estudio realizado en colecciones museísticas, ampliaron la participación de la ciencia en este campo. Lograr un superior conocimiento de los materiales, un mayor acercamiento hacia el arte y las tecnologías usadas en la antigüedad y una renovada habilidad para autenticar y asignar objetos a periodos históricos y grupos eran las aspiraciones que movían a los científicos hacia esta área de la cultura.

Palabras clave:

Patrimonio cultural; Monumentos;
Cantera; Conservación;
Consolidación; Alcoxisilanos.

Keywords:

Cultural heritage; Building; Conservation;
Sandstone; Consolidation; Alkoxysilanes.

* Facultad de Química de la Universidad de Guanajuato. Guanajuato, Gto., 36050. México. Correos electrónicos: rzarraga@yahoo.com, jauregi@quijote.ugto.mx

** Facultad de Arquitectura de la Universidad de Guanajuato.

*** Centro de Investigaciones en Química Inorgánica. Universidad de Guanajuato, Gto. 36050. México.



Martín Heinrich Klaproth



Jean-Antoine Claude Chaptal



Sir Humphry Davy

El primer laboratorio de museo fue establecido en Alemania en 1888 por Friedrich Rathgen, se trataba nada menos que del *Laboratorio Químico de los Museos Reales de Berlín*. Su principal propósito era el contribuir al entendimiento de los procesos de deterioro de los objetos de las colecciones y el desarrollo de tratamientos para detenerlos posteriormente publicó su primer libro, “*Die Konservierung von Alterthumsfunden*”, todo un compendio de procedimientos prácticos para la conservación de antigüedades incluyendo la remoción electrolítica de la corrosión para objetos antiguos y el uso de consolidantes naturales (como resina de pino y gelatina) en procesos de conservación. Con esto, la ciencia de la conservación había nacido formalmente.

En la primera mitad del siglo XX, nuevos laboratorios se ocuparon en desarrollar tratamientos para mejorar los procesos existentes de restauración y conservación. Los esfuerzos iniciales se concentraron en responder cuestiones acerca de los materiales y tecnología original usados en la fabricación de los objetos y/o monumentos. Durante la segunda mitad del siglo, tras los descomunales daños que sufrió el patrimonio cultural en Europa durante la Segunda Guerra Mundial, y gracias a los avances alcanzados en la química y el desarrollo de materiales sintéticos, se observó un empeño más profundo y más sistematizado en el diseño y elaboración de técnicas de restauración y conservación de materiales. Polímeros sintéticos y materiales modernos empezaron a emplearse en las prácticas restaurativas (en ocasiones sin mucho criterio, comparado con los cuidados que se toman hoy día). Se ensayó con numerosos materiales para desacelerar los procesos de deterioro y se sintetizaron y produjeron a gran escala materiales específicos para llenar las necesidades en el área de la conservación. En pocas pala-

bras, la revolución científica del siglo XX absorbió e influenció de manera decisiva los procesos de preservación del arte y de los monumentos.

Quedó establecido entonces, que la conservación de monumentos y otros bienes del patrimonio cultural no sólo se realiza en cuanto a la protección integral de sus valores culturales (históricos, estéticos, estilísticos, simbólicos, antropológicos, arquitectónicos o artísticos), sino también, y de manera necesaria, en la conservación de los materiales físicos que los conforman. La Carta Internacional para la Conservación y Restauración de Monumentos y Sitios (ICOMOS), vigente desde 1981, señala en su artículo 4º el papel de la investigación científica en estas actividades: “*La conservación debe hacer uso de todas las disciplinas que puedan contribuir al estudio y salvaguarda de algún sitio. Las técnicas empleadas deben ser las originales, pero bajo algunas circunstancias se puede recurrir a técnicas modernas, siempre y cuando estén respaldadas por una base científica firme*” (ICOMOS, 1966). De igual manera puede citarse lo que en su artículo 2, dice la Carta de Venecia: “*La restauración y la conservación de los monumentos es una disciplina que requiere la colaboración de todas las ciencias y de todas las técnicas que puedan contribuir al estudio y a la salvaguardia del patrimonio monumental*” (Carta de Venecia, 1964).

LA PIEDRA DE CANTERA

Tomando en cuenta que la mayoría de los edificios considerados monumentos históricos en la ciudad de Guanajuato fueron construidos en cantería rosa, al igual que muchos otros en otros sitios ubicados en el altiplano mexicano, es conveniente revisar algunos aspectos generales sobre sus características. La Piedra de Cantera también es denominada comúnmente como *toba riolítica* o simplemente *riolita*, sin embargo, de acuerdo a sus

características petrográficas, el término más preciso corresponde al de una *ignimbrita* y mejor aún al de una *ignimbrita riolítica*, que es un cuerpo rocoso constituido principalmente por material de origen piroclástico (fragmentos incandescentes), generados por una erupción volcánica muy enérgica y violenta que expulsa el material hasta lugares relativamente lejanos a través del aire y posteriormente se deposita en tierra firme, consolidándose con formas y estructuras muy heterogéneas.

Cuando un edificio volcánico *andesítico* sufre una gran explosión, resulta altamente probable que con la destrucción de la parte superior del cono volcánico se lleve a cabo una mezcla eólica de material incandescente con los materiales sólidos previamente formados. La mezcla es entonces desprendida al aire como si se tratara de un aerosol gigantesco cuyas partículas, por gravedad y según su tamaño caen gradualmente sobre la superficie del valle circunvecino formando una serie de estratos o capas consistentes en una mezcla de materiales de composición altamente variable (figura 1) (Universidad Michoacana, 1999). Estos depósitos tienden a ser consolidados (o litificados) de acuerdo a su temperatura y por supuesto a su composición

primaria inicial. Podemos, a partir de esto explicar el por qué de las variaciones en las propiedades físicas tales como dureza, color, cohesión y porosidad que se observan comúnmente en las piedras de cantera por su composición inicial aleatoria, al nivel de transporte aéreo que se verificó y a las condiciones existentes al momento de la solidificación.

La composición mineralógica de estas rocas todavía no está bien estudiada. De acuerdo con algunos datos bibliográficos que datan del año de 1978 (Demant, 1978), las rocas piroclásticas del Eje Volcánico Transmexicano presentan, en términos muy generales, composición riolítica a riodácica, y se caracterizan por tener una matriz pumítica devitrificada con la aparición de un mosaico del cuarzo, plagioclasa de composición ácida a media, sanidina, cristobalita, tridimita, en menor proporción biotita, y en algunos casos piroxeno y hornblenda. En esta matriz se encuentran fenocristales de los mismos minerales. La naturaleza, dimensiones y abundancia de estos fenocristales son muy variables. Los típicos minerales accesorios son apatita y zircón. En algunos casos se observan cristales de los minerales opacos (óxidos): magnetita, hematita, limonita. Estas rocas piroclásticas se distinguen por las siguientes particularidades petrográficas: a) textura típica vitroclástica, caracterizada por la presencia de fragmentos de vidrio volcánico; y b) estructura eutaxítica que se compone de bandas micro y criptocristalinas, y vítreas.

Para el caso de los monumentos de cantería de la ciudad de Guanajuato, la composición mineralógica que se ha determinado para algunas muestras estudiadas presentan someramente alrededor de 20 % de feldespatos (albita, ortoclasa, plagioclasa ácida a media), 20 % - 25 % de vidrio volcánico fresco, 25 % - 75 % de fragmentos vítreos (devitrificados), así como 5 % - 10 % de otros componentes (fenocristales de otras fases minerales y algunas formaciones líticas). Para dar una idea más precisa de la composición de dicha cantera se muestra en la tabla 1 el balance mineralógico para algunas muestras que han sido estudiadas por grupos de investigación de la Universidad de Guanajuato particularmente de las Facultades de Arquitectura, Química y el Centro de Investigaciones en Química Inorgánica. Los resultados fueron obtenidos por la combinación de diversas técnicas analíticas tales como absorción atómica, difracción de rayos-X de polvos, análisis térmico diferencial y estudios en microscopio petrográfico (Reyes-Zamudio, 2005).

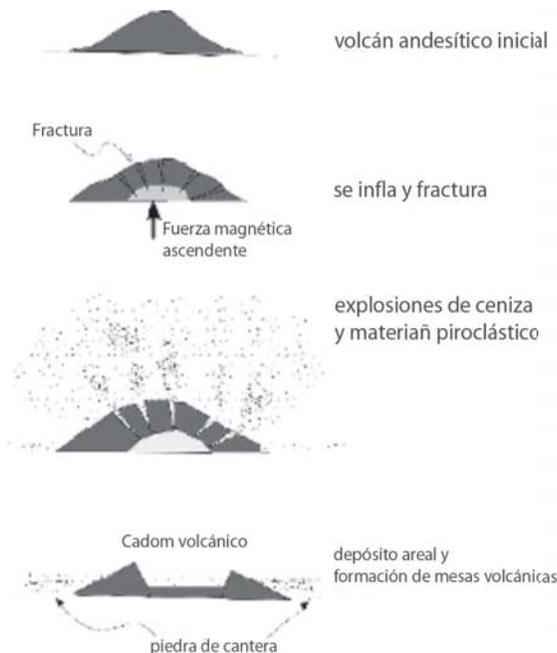


Figura 1. Proceso geológico de formación de la piedra de cantera.

Tabla 1.
Composición mineralógica de muestras de canteras rosas de monumentos históricos de la ciudad de Guanajuato.

Fase Mineral	Belén	Basílica	Normal	Sóstenes Rocha	Sta. Rosa
Óxidos de Si	30,0*	32,4	31,6	27,0	51,0*
Albita	32,0	12,7	16,1	11,0	--
Sanidina	--	--	--	--	15,7
Feldespatos K	22,7	37,1	40,0*	35,0	--
Calcita	--	2,7	2,5	0,46	2,6
Magnesita	--	0,2	0,4	0,3	--
Mica	4,8	5,5	1,9	10,3	3,5
Yeso	--	1,4	1,0	0,8	--
Caolinita	--	2,6	3,35	9,0	23,6
Halloysita	5,22*	2,2	--	2,8	--
Clorita	1,5	2,0	--	0,5	--
Biotita	--	--	--	--	1,9
Óxidos Fe	3,2	1,4	1,7	1,5	1,7
Mat. Org.	0,15	--	0,1	0,2	0,2
Total	99,6	100,2	98,7	98,9	100,1

PROCESOS DE METEORIZACIÓN EN LOS MATERIALES PÉTREOS

La *meteorización* es la destrucción o el deterioro de rocas sólidas a causa de fuerzas químicas, físicas o biológicas. Los distintos tipos de meteorización o deterioro que pueden darse en las piedras se manifiestan físicamente como variaciones de color, disgregaciones, falta de cohesión y pérdida de resistencia entre otros fenómenos (Stambolov y col., 1984). En el área de la ciudad de Guanajuato, las piedras utilizadas en los monumentos son en su gran mayoría tobas o canterías, cuya composición es primordialmente silícica y sufren procesos de meteorización mecánicos, químicos y biológicos principalmente debidos a la humedad, la presencia de sales y en menor grado por contaminantes atmosféricos. En esta región del altiplano mexicano destaca el uso de la cantera rosa, pues en mayor grado que las variedades verde, blanca, gris o negra fue empleada por los españoles y criollos en la etapa colonial para edificar monumentos religiosos y civiles de gran belleza, muchos de ellos responsables del título otorgado a la ciudad de Guanajuato (y minas adyacentes) por la UNESCO en 1988 como Ciudad Patrimonio Cultural de la Humanidad (UNESCO, 2004). Sólo como ejemplo debe mencionarse que este mismo organismo considera a los templos de La Compañía

y Valenciana entre los más hermosos ejemplos de la arquitectura barroca de Centro y Sudamérica.

Es conocido que entre los procesos de alterabilidad que se desarrollan en edificios y monumentos históricos se puede distinguir dos tipos fundamentales: 1) naturales que se caracterizan por los mismos mecanismos y productos de alteración ya establecidos en diferentes tipos de yacimientos de rocas (Carrol, 1971); y 2) artificiales, los cuales están relacionados con el ambiente específico urbano que conducen a la transformación de los materiales pétreos naturales. En otras palabras, los edificios y monumentos construidos con diferentes materiales pétreos sufren procesos de alteración que son, en gran medida, similares a los observados en las rocas naturales. Además, en cada caso, se añaden procesos específicos derivados de los ambientes urbanos o industriales contaminados (Prada-Pérez y col., 1997).

Durante la última década del siglo anterior, en algunos países europeos tales como Italia, Francia y España se iniciaron estudios mineralógicos y geoquímicos de los procesos de degradación que durante siglos se han desarrollado en diferentes edificios y monumentos históricos (Sánchez-Navas y col., 1992, López-Acevedo y col., 1997, Franzini, 1995). De igual manera, en la ciudad de Guanajuato se han realizado diversos estudios orientados a conocer de mejor manera los procesos de deterioro que sufren las canterías de monumentos históricos que forman parte de su legado cultural (Cervantes y Álvarez-Gasca, 2000, Cervantes, Álvarez-Gasca y col., 1999).

Como resultado de estas investigaciones se distinguen actualmente los siguientes procesos de alterabilidad más significativos: formación de pátinas de cantera; alteración en ambientes industriales y urbanos, interacción con otros materiales de construcción, biodeterioro y pátinas naturales, y depósitos en fuentes monumentales.

Las piedras de los edificios y monumentos históricos se ven sometidas a la acción de agentes físicos, químicos y biológicos durante largos periodos de tiempo. El deterioro físico implica la fractura de la roca en pedazos pequeños, sin que existan cambios apreciables dentro las propiedades químicas y mineralógicas. La meteorización física trabaja a través de eventos en que intervienen diversos tipos de esfuerzos: por la introducción de fuerzas de expansión y contracción en los repetidos ciclos de congelamiento y fusión del agua, las sales que al hidratarse se expanden contra

Meteorización mecánica

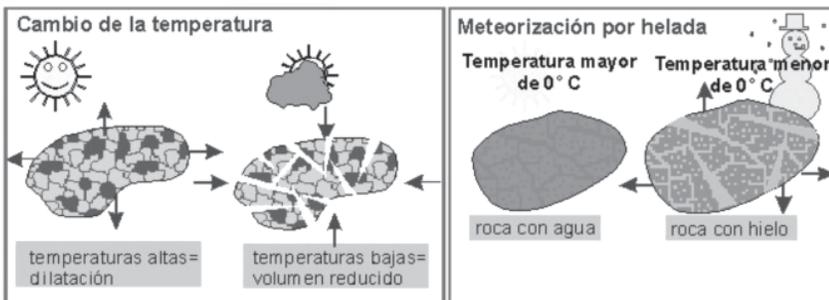


Figura 2. Meteorización mecánica.

las paredes de los poros, o también los efectos que trae la dilatación térmica sobre los diversos componentes de la roca (figura 2) (Pulido, 2005, Stanbolov y col., 1984).

La meteorización química, por otro lado, incluye lo referente a la descomposición y cambios modales en sus minerales ocasionados por la temperatura, la humedad y los agentes contaminantes. La *caolinización*, un proceso de deterioro químico, es la descomposición por hidrólisis de los silicatos y aluminosilicatos (principalmente feldespatos), siguiendo un complicado patrón hacia productos de transición metaestables, en este caso arcillas. En la figura 3 es posible observar las transiciones modales que sufre una roca típica de matriz silícica (p. ej. *gneis granítico*) al sufrir meteorización química (Pulido, 2005).

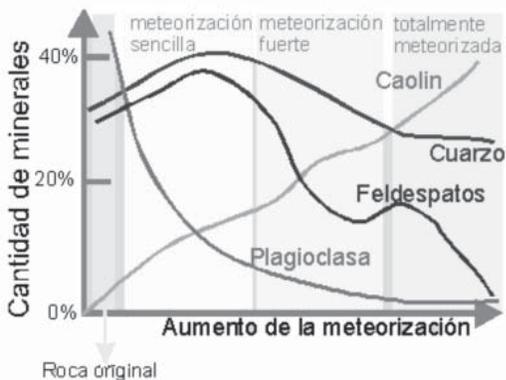


Figura 3. Cambios modales en la mineralogía de un material silícico tras sufrir meteorización química.

Todo material pétreo está compuesto por una o varias especies mineralógicas. La naturaleza de éstas tiene influencia en la fuerza o resistencia que dicho

material presenta ante el deterioro. La composición global de una roca, como la calcárea o silícica, define la mayor parte de su composición mineralógica y nos da una idea primaria del tipo de meteorización a la que es susceptible. La estructura y porosidad de la roca también tendrán gran influencia en la deteriorabilidad. Por ejemplo, aquellas formadas por poros muy pequeños y en poco número no permitirán que grandes cantidades de agua transiten por su estructura y por tanto, los procesos de deterioro serán más lentos que en aquellas con

mayor porcentaje de porosidad en los que se presente un efecto de capilaridad mayor. Sin embargo, en materiales con poros pequeños se produce deterioro por congelamiento, llamado gelividad o felicidad y cristalización de sales (Torraca, 1988).

Se conoce que cada mineral constituyente de las rocas se altera de diferente manera: el cuarzo, por ejemplo es muy estable y sumamente resistente al intemperismo químico, por lo cual prácticamente no se altera; los feldespatos, sobre todo la plagioclasa, al intemperizarse dan lugar principalmente a la formación de minerales arcillosos, y óxidos de sodio, potasio ó calcio según sea el tipo de feldespato y iones en solución. Además, estas fases minerales se caracterizan por mostrar diferente velocidad de la alteración. Por lo tanto, resulta obvio que en cada caso concreto hay que considerar la composición mineralógica de las rocas no alteradas para entender los procesos de alteración y sus mecanismos específicos.

Para el intemperismo de feldespatos son esenciales dos sustancias: dióxido de carbono y agua. Cuando los feldespatos se ponen en contacto con agua que contiene al ácido débil H_2CO_3 (ácido carbónico), el resultado es la formación de minerales arcillosos (haloysita y/o caolinita), carbonatos de potasio, sodio o calcio y ciertas cantidades de sílice (Torres-Montes, 2006).

CONSOLIDACIÓN

El proceso de *consolidación* es actualmente una de las actividades más importantes que se realizan en el área de la restauración de los monumentos históricos. La consolidación, según el panorama actual de las investigaciones referentes a la conservación de los materiales pétreos es considerada como un proceso activo y según el Instituto Getty para la Conservación del Patrimonio se define como "La operación consis-

tente en impregnar los materiales pétreos, deteriorados con sustancias químicas penetrantes a fin de restablecer la cohesión, resistencia y firmeza que con el tiempo y los factores ambientales, se han ido perdiendo entre las partículas constituyentes de dichos materiales”. Se menciona también que: “En los sitios donde las piedras están severamente debilitadas por el deterioro, pueden ser necesarias algunas formas de consolidación para restituir algo de la fuerza original perdida. Idealmente, uno debería esperar que la piedra se volviera al menos tan fuerte como lo fue originalmente, para poder así resistir posteriores procesos de deterioro” (Pierce, 1996, p. 16). La función ideal de un material consolidante es por tanto, fortificar las piedras debilitadas mientras se protege la superficie contra el ataque de los contaminantes atmosféricos y el agua por medio del llenado de grietas y fisuras, así como de la formación de una película coherente que cubra tanto la superficie como los poros del material. La película debe unirse a la topografía superficial, físicamente consolidando una capa fina de estructura lo más cercana posible a la del material que subyace, y químicamente formando enlaces fuertes y/o débiles que restablezcan la solidez de la estructura granular.

Como se ha establecido, el agua es el principal agente de deterioro para las estructuras pétreas de los monumentos, por lo tanto, la extensión del daño se puede reducir si se limita su ingreso a través de los poros del material. La hidrofugación, un caso especial de la consolidación (aunque dentro del área de la restauración, se considera más bien como una forma de protección), consiste en aplicar de igual forma una sustancia formadora de película que posea, además, un grupo hidrofóbico (normalmente un alquilo de cadena corta o larga, aunque también se ha ensayado con arilos) limitando aún más la capacidad de la piedra de absorber agua del medio. Una característica importante que se debe de cumplir aquí es que el material después de ser tratado debe ser capaz de “respirar”, situación que permiten los geles alcoxilánicos manteniendo abiertos algunos poros por donde se efectúa el intercambio de gases con el medio. Con esto se evitan las complicaciones que conlleva la concentración de materiales en el interior del sustrato. La hidrofugación entonces, no se ha de lograr sellando completamente los poros, sino evitando la humectación de sus paredes (figura 4). (Torraca, 1976, Torraca, 1988).

Con el propósito de consolidar e hidrofugar en el ámbito mundial de la restauración de monumentos deteriorados se han utilizado una gran variedad de materiales, incluyendo compuestos inorgánicos, polímeros orgánicos, alcoxilanos, resinas y ceras; en algunas ocasiones por separado y en otras en combinación entre ellos. Debido al creciente interés en preservar monumentos históricos y a la señalada aceleración en los procesos de deterioro, el uso de los consolidantes alcoxilánicos en los últimos tiempos ha ido en aumento. Sin embargo, como se ha indicado, en la literatura sobre conservación y restauración se pueden encontrar reportes muy diversos y hasta contradictorios sobre los resultados que trae el uso de estos compuestos en los intentos de conservar estructuras pétreas. Lo anterior hace que de manera paralela al desarrollo de nuevos productos crezca también la preocupación acerca de la utilización de sustancias que en vez de solucionar los problemas de deterioro, perjudiquen a corto o largo plazo monumentos con alto valor histórico.

TIPOS DE CONSOLIDANTES

De acuerdo a sus propiedades químicas, los consolidantes de materiales se pueden dividir en cuatro grupos principales:

a) Materiales Inorgánicos: Este tipo de consolidantes fueron ampliamente usados durante el siglo XIX y en menor grado en nuestros días. La mayoría de estos consolidantes, producen una fase blanca insoluble en la superficie y dentro de los poros de la piedra, ya sea por precipitación de una sal o reaccionando químicamente con la piedra. El fundamento para estos productos consistió en desarrollar una nueva fase similar en composición con la matriz de la piedra a la que habría de unirse. Por ejemplo, consolidantes

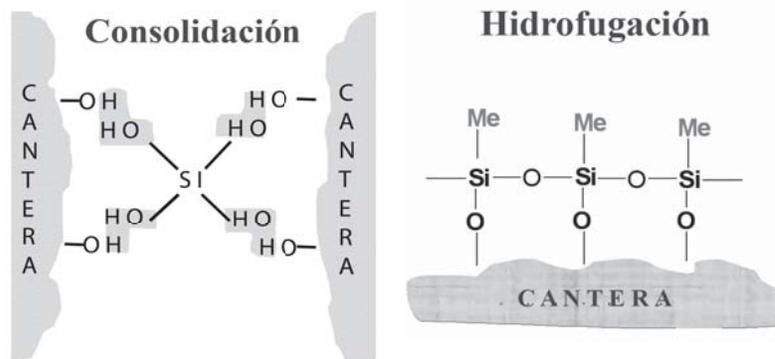


Figura 4. Consolidación e hidrofugación con alcoxilanos.

que resultaran en la formación de una fase de sílice eran usados para consolidar piedras areniscas y aún se utilizan el carbonato de calcio (como agua de cal) y el hidróxido de bario para consolidar piedras de naturaleza caliza.

Los éxitos alcanzados al consolidar materiales areniscos con compuestos inorgánicos fueron pequeños y en algunos casos se vieron acelerados los procesos de deterioro. Algunas de las causas del pobre desempeño son la formación de costras duras, la estratificación de las capas, la formación de sales solubles como subproductos de reacción, el crecimiento de las sales precipitadas y la muy cuestionable capacidad de unir las partículas deterioradas del material. Los procesos de precipitación son a menudo tan rápidos que el precipitado se forma antes de que el material pueda penetrar apreciablemente en la piedra.

b) Polímeros Orgánicos Sintéticos: Son dos los tipos generales de sistemas de polímeros orgánicos sintéticos para consolidar materiales pétreos. En el primero se lleva a cabo aparte la polimerización de los monómeros, se construye entonces una disolución con disolventes apropiados y posteriormente se aplica a la piedra; el polímero se va depositando en huecos y poros mientras se evapora el disolvente. El segundo tipo comprende moléculas orgánicas monoméricas que se aplican ya sea por sí solas o en algún disolvente y se polimerizan una vez que se encuentran dentro de los poros y huecos de la piedra.

Los termoplásticos son los polímeros orgánicos más comúnmente usados en la consolidación de materiales. Un termoplástico es un material que puede ser reestructurado por la aplicación de calor sin que tenga cambios significativos en su estructura. Ejemplos de termoplásticos son el policloruro de vinilo (PVC), el polietileno (PE), el nylon, el poliestireno (PS) y el polimetilmetacrilato (PMMA).

Algunos consolidantes orgánicos han probado mejorar significativamente las propiedades mecánicas de las piedras deterioradas; sin embargo, muchos de ellos son degradados por el oxígeno y la radiación ultravioleta. Se ha reportado que en algunas superficies de estructuras tratadas con polímeros orgánicos en el año de 1965, para 1970 presentaban ya profundos canales de erosión. Aparentemente el agua fue erosionando la superficie gradualmente, y una vez que ésta fue perforada, la erosión procedió muy rápidamente hacia la parte interior (Riederer, 1971).

Alrededor de 1978 fue utilizado ampliamente un tipo de polímero orgánico conocido comercialmente como Paraloid B52 y B72, basado en resinas acrílicas y que es producido por la casa francesa Rhône-Poulenc. Se creía que se había encontrado la solución a todos los problemas de consolidación y fue empleado tanto para consolidar piedra, pintura mural así como también en cerámica y metal. Un ejemplo clásico de su fracaso son los murales de las ruinas de Cacaxtla donde el proyecto arqueológico actual está enfocado hacia su remoción (LeBlanc, 2004). En la figura 5 se aprecia un segmento del mural ya liberado y un parche de Paraloid que fue dejado para realizar estudios comparativos. Este mismo polímero está siendo investigado (y utilizado) conjuntamente con alquilalcoxisilanos para mejorar la resistencia de las películas formadas por estos últimos compuestos (Wheeler, 2004). De manera que el compuesto de silicio actúe como agente de acoplamiento entre el sustrato pétreo y el B72, produciendo una película con la flexibilidad de las resinas orgánicas y la fuerza y repelencia al agua de los alcoxisilanos. No obstante, se necesita aún mayor desarrollo científico y tecnológico para poder explicar los reportes negativos que también han suscitado sus aplicaciones.



Figura 5. Parche de Paraloid en un mural de Cacaxtla

c) Ceras: Las ceras fueron aplicadas sobre las piedras desde hace más de 2,000 años en el antiguo Egipto con fines de protección. Producen repelencia al agua muy drástica y pueden llegar a incrementar un poco la resistencia a la compresión de las piedras porosas. Se aplican disueltas en disolventes orgánicos en piedras preferentemente precalentadas, con el objeto de alcanzar mayor profundidad de penetración.

Los principales problemas encontrados al utilizar ceras en la conservación de monumentos son su tendencia a reblandecerse con temperaturas ambientales altas, su repelencia casi total al agua (que puede provocar inmovilización y acumulación de sales) y su gran capacidad para atrapar polvo y suciedad. Un ejemplo típico de su fracaso es el obelisco de Tutmosis III, también llamado “aguja de Cleopatra”, regalo de Egipto a la ciudad de Nueva York en 1869 por su ayuda en la construcción del Canal de Suez, que después de ser protegida con ceras cambió su color rosado por un gris deprimente, excepto en la punta que no fue recubierta (figura 6).



Figura 6. Obelisco de Tutmosis III (~1445 A.C). Central Park, N.Y.

d) Alcoxisilanos: Los alcoxisilanos son considerados por la mayoría de los restauradores de monumentos como los consolidantes más promisorios para las piedras areniscas, igualmente para tobas como son las canterías rosas utilizadas en monumentos de la ciudad de Guanajuato (Cervantes y Álvarez-Gasca, 2000), y en general, de materiales pétreos de composición silícica. Aún se discute la factibilidad de su aplicación en rocas calizas (Wheeler y col., 2000, Wheeler, 2005). Las principales razones para considerar a los alcoxisilanos son su capacidad para penetrar profundamente dentro de los poros de la piedra y el hecho de que su polimerización puede ser retardada hasta

que se ha alcanzado la profundidad deseada (por lo regular no se requieren profundidades superiores a 2 cm). Los productos de esta polimerización son de la misma naturaleza que las rocas silícicas y son, *en teoría*, capaces de formar enlaces siloxano con la matriz mineral deteriorada del material.

Los alcoxisilanos son una familia de sustancias monoméricas que reaccionan con el agua en presencia de un catalizador para formar polisiloxanos y/o sílice o alquilpolisiloxanos, según el compuesto de partida. Son tres los alcoxisilanos usados comúnmente para consolidar piedras: el tetraetoxisilano, el metiltrietoxisilano y el metiltrimetoxisilano. El uso de los alcoxisilanos como consolidantes de materiales no es reciente, estos compuestos fueron sugeridos como una posibilidad para preservar el edificio del Parlamento Británico de Londres (Von Hoffman, 1861).

Las propiedades y la forma en que químicamente trabajan como consolidantes estos compuestos son revisadas a continuación.

LOS ALCÓXIDOS DE SILICIO A MAYOR DETALLE

Alcóxidos de silicio, alcoxisilanos o también mal llamados “ésteres de silicio” son aquellos compuestos que contienen un oxígeno conectando al átomo de silicio y un grupo orgánico R, en el cual reside precisamente la característica que los distingue de los demás compuestos de silicio: la susceptibilidad de este enlace a hidrolizarse. El más sobresaliente de ellos por la gama de aplicaciones que tiene es el $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, ortosilicato de etilo o con nomenclatura orgánica cuyo uso es más extendido, tetraetoxisilano o abreviadamente TEOS.

Se pueden clasificar las aplicaciones de los alcoxisilanos en dos grandes grupos:

1. Donde el enlace Si-OR permanece intacto después de la aplicación final (por ejemplo: fluidos en transferencia de calor o para transmisión hidráulica).
2. Aquellas en las cuales el enlace Si-OR es hidrolizado en su aplicación final.

Los del primer grupo generalmente son alcoxisilanos de alto peso molecular que poseen propiedades físicas poco variables (coeficiente de transferencia de calor, viscosidad, densidad, etcétera), aún con cambios bruscos en las condiciones de operación en que son destinados. Los del segundo grupo se hidrolizan

para formar especies que contengan grupos silanol, intermediarios altamente reactivos responsables de la formación de enlaces con algún sustrato, normalmente con ellos mismos se forman polímeros de siloxano ($=\text{Si-O-}$)_n.

LOS ALCÓXIDOS DE SILICIO Y LA REACCIÓN DE HIDRÓLISIS-CONDENSACIÓN

La polimerización de los alcoxisilanos (o formación de polímeros de siloxano) se define como una secuencia de reacciones de hidrólisis seguidas de la condensación de las unidades hidrolizadas donde intervienen procesos *sol-gel*. La definición de este aspecto químico de los alcoxisilanos como un proceso de dos pasos consecutivos no permite ver en detalle lo que realmente sucede, pues cada paso es afectado por los factores ambientales y la composición de la solución original; de igual forma, cada paso es influenciado por las condiciones que existieron en la etapa precedente. Todo lo anterior puede afectar de manera importante las características del gel que resultará de la solución de partida, por tanto, se puede decir que en este caso “polimerización” es únicamente un término general utilizado para referirse a la transición del estado sol al estado gel.

Los procesos *sol-gel* fueron definidos desde una percepción general como “La síntesis de una red inorgánica por medio de una reacción química llevada a cabo en solución a baja temperatura” (Schmidt, 1988, p. 1). Esta red, al menos en el primer paso debe de tener una estructura amorfa. El proceso *sol-gel*, fue explicado más específicamente como “La elaboración de materiales cerámicos mediante la formulación de una solución, gelificación de dicha solución y remoción del disolvente” (Brinker y col., 1990, p. XI).

La reacción de hidrólisis para los alcoxisilanos ocurre por el ataque nucleofílico del oxígeno del agua sobre el átomo de silicio, situación evidenciada al marcar isotópicamente el oxígeno del agua con TEOS y obtenerse únicamente alcohol sin marcar, tanto para el mecanismo ácido y el base catalizado (Brinker, 1988). El mecanismo utilizado para explicar tanto la química de la hidrólisis como la de la condensación es la sustitución nucleofílica (SN) y la adición nucleofílica (AN) respectivamente.



En la figura 7, se observa en forma de rehilete el LUMO (orbital molecular más bajo desocupado, por sus siglas en inglés), calculado para el tetraetoxisilano no usando un método *ab initio* HF 3-21G*; se observa claramente la disposición que presentan estos compuestos hacia la sustitución nucleofílica bimolecular (SN₂). (Zárraga-Núñez, 2005).



Figura 7. LUMO calculado para el tetraetoxisilano (método *ab initio* HF 3-21G*).

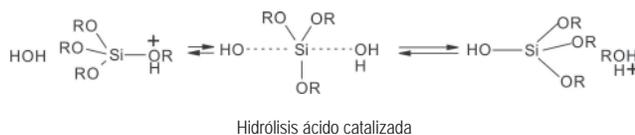
Sin embargo, aunque se ha encontrado este mismo planteamiento en prácticamente toda la literatura en química orgánica del silicio disponible hoy día, existe una controversia acerca de la disponibilidad de los orbitales 3d de este elemento para ser utilizados por los nucleófilos durante la SN₂ y por lo tanto también al hablar de especies hipercoordinadas. Se sugiere que el gap o barrera energética entre los orbitales 3p y 3d pudiese ser demasiado grande y se trataría más bien de un orbital 3p que se vacía al acercarse el nucleófilo lo suficiente. Esta explicación se obtiene siguiendo la teoría de perturbaciones, esto es, la “perturbación” que sufre el orbital molecular al sentir la presencia del nucleófilo provoca un reacomodo electrónico dentro de los orbitales de enlace. Lo que ocurriría entonces sería más bien la formación de enlaces tipo 2 centros 3 electrones con los restantes sustituyentes para “liberar” un orbital p del silicio. La confirmación al parecer fue encontrada al calcular el porcentaje de hibridación (mediante química computacional) para silanos penta o hexacoordinados donde observaron que es prácticamente nula la participación de los orbitales 3d del átomo de silicio en la formación de enlaces (Gordon y col., 1990).

Una de las razones por la que los alcoxisilanos son tan útiles es porque los polímeros formados a partir de ellos están basados en una estructura tipo siloxano, la cual le confiere una serie de propiedades únicas. Primeramente, el enlace silicio oxígeno es fuerte y estable (alrededor de 128 kcalmol⁻¹ comparado con 91 kcalmol⁻¹ para el C-O), proporcionándole al polímero una considerable estabilidad térmica. El átomo de silicio sustituido y el de oxígeno no sustituido difieren enormemente en tamaño, dándole a la cadena una sección transversal bastante irregular. La longitud del enlace σ Si-O de 1,64 Å es significativamente más grande que los 1,53 Å del enlace σ C-C encontrada en la mayoría de los polímeros orgánicos; como resultado, las interferencias estéricas o congestiones intramoleculares se ven disminuidas proporcionándole a estos polímeros inorgánicos una extraordinaria flexibilidad.

EFFECTO DEL CATALIZADOR

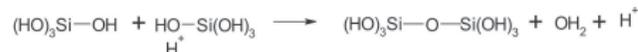
Dentro de las aplicaciones de los alcoxisilanos en donde es hidrolizado el enlace Si-O-C, se utilizan diversos catalizadores para lograr hidrólisis más rápidas y más completas según se requiera. Los ácidos minerales y el amoníaco son los más comunes aunque también se usan el ácido acético, KOH, aminas, KF, HF, propionatos y naftalenatos de plomo, alcóxidos de titanio y óxidos y alcóxidos de vanadio. Los compuestos inorgánicos y organometálicos de estaño se usan sobre todo en la producción de espumas de poliuretano, como refuerzo para silicatos orgánicos y en el curado de elastómeros de silicio, pero debido al problema que supone el utilizar ácidos o bases fuertes en productos destinados a la conservación, los catalizadores organometálicos de estaño son los más preferidos por las casas comerciales especializadas en consolidación.

En la catálisis ácida, la hidrólisis ocurre por el ataque nucleofílico en el átomo de silicio por el oxígeno del agua. El primer paso es la rápida protonación de un grupo alcóxido; el oxígeno protonado deja al silicio aún más susceptible al ataque de otra molécula de agua:



Después de la protonación, la hidrólisis procede rápidamente, tanto que, por ejemplo, para una solución de partida agua/TEOS 4:1, habrá principalmente Si(OH)₄ en cuestión de 20 minutos. Lo importante aquí es el hecho de que la etapa de hidrólisis se en-

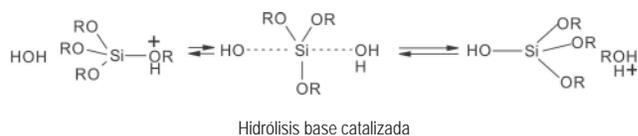
cuentra casi finalizada al inicio de la de condensación. Debido a que la solución continúa ácida, algunos de los Si(OH)₄ recién formados son protonados por el catalizador, hecho que constituye el primer paso de la condensación. Este átomo de silicio protonado es ahora más susceptible al ataque nucleofílico. El único nucleófilo presente aquí es el Si(OH)₄, el cual reacciona con el anterior para crear un enlace siloxano. La reacción regenera al catalizador y produce agua:



La solución contiene ahora silanoles monoméricos y condensados, y siguiendo la misma línea, la siguiente especie a protonarse por el catalizador ácido será la más básica; y éstos son los silanoles monoméricos. Por lo tanto esos serán los sitios preferidos para la protonación. Este silanol monomérico protonado busca al nucleófilo más fuerte en la solución, que sigue siendo el Si(OH)₄. A fin de resumir este esquema de la condensación ácido catalizada se establece que los monómeros prefieren reaccionar con otros monómeros en vez que con silanoles previamente condensados (dímeros, trímeros y oligómeros mayores).

Una vez que todos los monómeros son consumidos, los oligómeros se involucran en la condensación. De nuevo el átomo de silicio más básico es protonado. En un trímero podemos apreciar claramente cómo se lleva a cabo la selección del silicio a protonar. Los silicios “terminales” son más básicos que los “intermedios”, por lo tanto son ellos los que se protonan y luego condensan con otro silanol básico, esto es, otro silanol “terminal”. El átomo de silicio central permanece como un espectador ante estas reacciones. Bajo esta perspectiva se entiende porqué se producen aquí estructuras más bien lineales o ligeramente ramificadas.

La hidrólisis base catalizada involucra el ataque nucleofílico en el átomo de silicio por el anión hidroxilo (OH⁻), seguido por el desplazamiento del anión alcóxi (RO⁻):



De igual forma que en la catálisis ácida, la hidrólisis es rápida bajo condiciones alcalinas. La condensación comienza con la formación del ión silanolato

(=SiO⁻) de la desprotonación de un silanol por otro anión hidroxilo. Este silanolato es suficientemente básico para reaccionar con los silanoles más ácidos, que al inicio de la reacción se encuentran en el Si(OH)₄. Tal reacción rinde un enlace siloxano y el ión hidroxilo es regenerado:

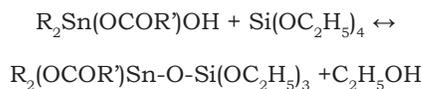


Este hidroxilo recién liberado buscará al silanol más ácido para desprotonarlo, y éste se encuentra precisamente en las especies condensadas. En un trímero, por ejemplo, el ataque se verificará en el silanol "intermedio" que es, como ya se ha visto, más ácido que los "terminales". Este fenómeno produce estructuras altamente condensadas a diferencia de las lineales o ligeramente ramificadas que se observan en la catálisis ácida.

En cuanto a los compuestos organometálicos de estaño, las investigaciones acerca del modo en que catalizan la polimerización alcoxisilanos son más bien escasas; se sabe que funcionan de manera distinta que los catalizadores ácidos o básicos (aunque, como se verá, llegan a parecerse más a estos últimos). Igual que con estos últimos, es sabido que la polimerización no ocurre a menos que cierta cantidad de humedad se encuentre presente. Se ha podido deducir que en este caso el agua no actúa como donador de protones, ya que en su ausencia, otras sustancias donadoras como alcoholes o incluso los mismos silanoles han mostrado no tener influencia en la polimerización. Por ello se piensa que no es el alcóxido como tal la especie activa sino el hidróxido organoestánnico formado a partir de su contacto con el agua:

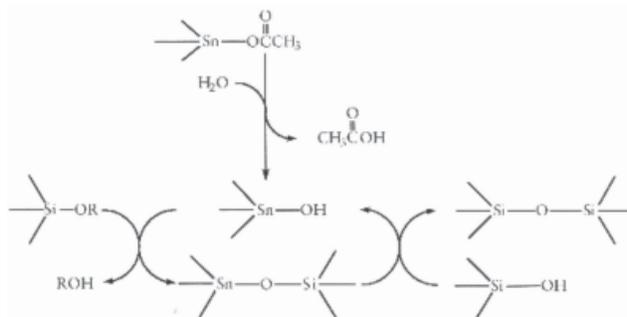


El hidróxido de estaño formado es capaz de reaccionar con un grupo alcoxi del TEOS para formar el heterodímero según:



Posteriormente con algún silanol presente se formará el dímero de siloxano, regenerando la especie catalítica de estaño (el hidróxido).

Para corroborar este modelo, se probaron silanolatos de organoestaño con alcoxisilanos y se observó que efectivamente éstos son catalizadores activos bajo condiciones anhidras (Van der Weij, 1980). A partir de ello se ideó el siguiente esquema para explicar más fácilmente la catálisis de los alcoxisilanos vía estannatos:



Como se aprecia, tienen que estar presentes pequeñas cantidades de silanol para que ocurran las reacciones de condensación que conllevan a la formación de enlaces siloxano. Éstos han sido detectados vía la técnica instrumental analítica de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) para las formulaciones de la casa alemana Wacker.

LOS ALCÓXIDOS DE SILICIO: VENTAJAS Y DESVENTAJAS EN SU USO COMO CONSOLIDANTES DE MATERIALES PÉTREOS

En el campo de la conservación de monumentos históricos se ha propuesto desde hace varios años la aplicación de alcóxidos de silicio sobre materiales pétreos porosos deteriorados (Laurie, 1924, Torraca, 1976, Price, 1984, Giesing y col., 1988, Goebel y col., 1994, Miller, 1992, Zárraga y col., 2002). Estas sustancias híbridas orgánico-inorgánicas parecen cumplir satisfactoriamente con los requisitos impuestos por los organismos encargados de la preservación del patrimonio arquitectónico a nivel mundial. Inicialmente son estructuras de peso molecular bajo, tensión superficial moderada y viscosidad relativamente pequeña; su aplicación se efectúa con relativamente poca cantidad de disolventes orgánicos; en condiciones apropiadas son buenos formadores de película y pueden reaccionar muy poco dentro de las primeras 4-10 h después

de su aplicación. Polimerizan dentro de las siguientes 48 h dando una estructura siloxánica (similar a la encontrada en las piedras de matriz silícica) que es resistente al agua y a los agentes químicos y biológicos de riesgo para el material original.

El objetivo de estos tratamientos es depositar una microcapa químicamente unida a la superficie interna de los poros de la piedra, de manera que conecte los componentes que se han disgregado confiriendo cierta protección, consolidándola.

A pesar de lo anterior, han aparecido reportes provenientes de diversas partes del mundo que presentan resultados contradictorios en cuanto a la efectividad que muestran los alcoxisilanos en esta área de la conservación (Schaffer, 1932, Riederer, 1971, Aguzzi y col., 1973, Delgado-Rodriguez, 2001). Para algunos parecen cumplir bien su función, para otros sólo lo hacen medianamente y para los últimos aparecen más bien como aceleradores de los procesos de deterioro en lugar de retardadores. De igual manera, los estudios al respecto realizados en la Universidad de Guanajuato, han producido resultados tanto positivos (la mayoría) como negativos en cuanto a su efectividad. En algunos tratamientos se ha aumentado la resistencia del material mejorando considerablemente su cohesión, mientras que en otros casos, el desempeño del consolidante se ha considerado pobre (Cervantes y Álvarez-Gasca, 2000).

Ante este problema, los restauradores han visto la necesidad de restringir en algunos casos, la aplicación de estos compuestos en los monumentos de piedra y los expertos en el campo de la ciencia de los materiales han concluido que son varios los factores que requieren ser evaluados para poder diagnosticar correctamente el tipo de tratamiento que precisa cada monumento en particular. En este sentido, se ha recurrido a la química de los procesos *sol-gel*, que son, a decir de ciertos investigadores como una “caja negra” donde se conocen los ingredientes que se añaden para constituir los *soles* y se analizan los productos finales (ya sea un sólido o un gel), sin tener un conocimiento cabal del mecanismo que se verificó dentro del material. Lo que sí es bien conocido es que las reacciones de hidrólisis y condensación, así como los procesos de deposición de película son altamente dependientes de las condiciones físicas y químicas del medio en que ocurren. Se ha identificado que los factores principales que afectan son: el tipo de disolvente utilizado; el tipo de catalizador presente en la formulación (ácido, base u organometálico); la cantidad de agua presente en el medio; el pH de la disolución; la presencia de

sales solubles, el carácter ácido (o básico) de la superficie y su tamaño y volumen de poro (Brinker y col., 1990). De acuerdo a reportes relativamente recientes, se encontró que el proceso de consolidación deja de ser efectivo en sustratos de composición silícica donde el tamaño de poros es igual o mayor a 50 μm (Wheeler 2002). De todos estos factores dependerá la profundidad de penetración que se alcance, si la película resultante es del tipo *polimérica* o *particulada*, si presenta o no fracturas en su conformación, y finalmente, si sus oligómeros precursores mostrarán tendencia a ciclarse en lugar de condensarse bimolecularmente.

A MANERA DE CONCLUSIÓN

En nuestros días es innegable el lugar primordial que tiene la investigación científica en el campo de la conservación arquitectónica. Debido a la importancia que en este campo tiene el conservar los materiales originales hasta donde sea posible, es que se requieren acciones físicas para su preservación, así como las sustancias empleadas para este fin. Estos aspectos son por ello, estudiados a profundidad por diversos grupos en diversas partes del mundo, incluyendo a grupos de investigación de la Universidad de Guanajuato. Se ha presentado un panorama de diversos aspectos que en el caso particular de los monumentos de cantería, tienen que ver con su conservación y en el caso concreto, la alternativa que representa la consolidación empleando formulaciones basadas en compuestos de silicio, lo que permite revitalizar a los materiales incrementando su vida útil y con ello conservar la memoria histórica. Más allá de las soluciones ofrecidas como “mágicas” o genéricas para conservar cualquier tipo de piedra, es ineludible conocer la naturaleza y características propias del material y la respuesta que dicha naturaleza puede ofrecer al tratamiento que se ha seleccionado. Por tal motivo, es necesario respaldar los tratamientos con investigaciones y estudios serios y exhaustivos y así se, tendrá una mayor seguridad de que las acciones realizadas sean exitosas en la importante tarea de conservar el Patrimonio Cultural Edificado.

REFERENCIAS

- Aguzzi, F., Fiumara, A., Peroni, A., Ponci, R., Riganti, V., Rossetti, R., Soggetti, F. y Veniale, F. (1973). L'arenaria della Basilica di S. Michele in Pavia: Ricerche sull'alterazione e sugli effetti dei trattamenti conservativi. *Atti Società Italiana di Scienze Naturali* 114, 403-464.
- Brinker, J. y Sherer, G. (1990). *Sol-Gel Science: The Physics & Chemistry of Sol-Gel Processing*. San Diego, CA: Academic Press.

- Brinker, C.J. (1988). Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure. *J. Non-Crystalline Solids* 100, 31-50.
- Carrol, D. (1971). *Rock Weathering*. New York: Plenum Press.
- Cervantes, J. y Alvarez-Gasca, D.E. (2000). Estudios sobre el deterioro de monumentos históricos de la Ciudad de Guanajuato y propuestas de restauración mediante el desarrollo y aplicación de consolidantes con base en compuestos de silicio. *Cuaderno de Trabajo*. México: Sistema de Investigación Miguel Hidalgo.
- Cervantes, J., Mendoza-Díaz, G., Alvarez-Gasca, D.E. y Martínez-Richa, A. (1999). Application of 29-Si and 27-Al magic angle spinning nuclear magnetic resonante to studies of the building materials of historical monuments. *Solid State NMR* 13, 263-269.
- Demant, A. (1978). Características del Eje Neo-volcánico Transmexicano y sus problemas de interpretación. *Revista del Instituto de Geología Universidad Nacional Autónoma de México* 2 (2), 172-187.
- Delgado-Rodrigues J. (2001). Consolidation of decayed stones: a delicate problem with few practical solutions. En *Science and Technology of the Environment for Sustainable Protection of Cultural Heritage. E C Advanced Study Course Technical Notes*.
- Franzini, M. (1995). Stones in monuments: natural and anthropogenic deterioration of marble artefacts. *European Journal of Mineralogy* 7, 735-743.
- Goins, E. y Wheeler, G. (1998). *The Alkoxysilane home page*: <http://www.b72.com/objets/stone/axhome.htm>
- Giesing, H., Koerner, G., Schamberg, E., Wassermeyer J. y Weitemeyer, C. (1988). *U.S. Patent, No. 4781950*.
- Gordon, M., Windus, T., Burggraf, L. y Davis, L. (1990). Pseudorotation in pentacoordinated silicon anions I. The prototypical SiHS-. *J. of Am. Chem. Soc.* 112, 7167-7171.
- Goebel, T., Michel, R., Alfi, H. y Karl, J. (1994). *U.S. Patent, No. 5458923*.
- ICOMOS (1966). *The International Charter for the Conservation and Restoration of Monuments and Sites, Venecia*. Revisada y adoptada en Australia (1981).
- Laurie, A.P. (1924). *U.S. Patent, No. 1561988*.
- LeBlanc, F. (2004). *Evaluation of Past Treatments on Decorated Surfaces Made of Adobe or Lime Plaster*. http://www.icomos.org/~fleblanc/projects/p_gci_fr_2004-06-Mexico.pdf.
- López-Acevedo, V., Algaba-Suarez, M., García-Romero, E., Martín-Vivaldi, J. y Soutullo-García, B. (1997). Estudio de las alteraciones en el claustro principal del Monasterio del Paular. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía* 20, 17-25.
- Miller, E. (1992). Current Practice at the British Museum for the Consolidation of Decayed Porous Stones. *The Conservator* 16, 78-84.
- Price, C. (1984). *U.S. Patent, No. 4478911*.
- Pierce, C. A. (1996). *Stone Conservation: An Overview of Current Research* (p. 16-17). Santa Mónica, CA.: The Getty Conservation Institute.
- Prada-Pérez, A. y Alvarez-Pérez A. (1997). *Mineralogía de los procesos de degradación de edificios históricos* (p. 433-441). Universidad de Barcelona, España: Ed. Melgranejo.
- Pulido, D. (2005). *Análisis y ensayos en la meteorización*. www.geocities.com/pulgoz/analisisensayo/exogenos.html
- Reyes-Zamudio, V.(2006). Evaluación a largo plazo de la consolidación de canchales empleando alcóxidos de silicio. *Proyecto de investigación doctoral en proceso*. Universidad de Guanajuato.
- Riederer, J. (1971). Stone Preservation in Germany. En G. Thomson(Ed.), *Proceedings from New York Conference on the Conservation of Stone and Wooden Objects* (p. 125-134). United Kingdom.
- Schaffer, R.J. (1932). *The Weathering of Natural Building Stone*. United Kingdom: Ed. Walford.
- Sánchez-Navas, A., Cardell, C. y García-Ruiz, J. (1992). Conservation study of ornamental tiles of Hospital San Juan de Dios Cloister. En J. Delgado-Rodrigues(Ed.), *Proceedings of 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone* (p. 1527-1544). Lisboa, Portugal.
- Schmidt, H., Sholze, H. y Kaiser, A. (1984). Principles of hydrolysis and condensation reaction of alkoxysilanes. *J. Non-Crystalline Solids* 63,1-7.
- Stambolov, T. y Van Asperen de Boer, J.R.J. (1976). *The deterioration and Conservation of Porous Building Materials in Monuments*. ICCROM. Trad. Luis Torres Montes (1984). México: Universidad Nacional Autónoma de México.
- Torraca, G.(1976). Treatment Stone in Monuments: a Review of Principles and Processes. En Rossi-Manaresi(Ed.), *The Conservation of Stone I* (p. 297-316). Bologna, Italia: Centro per la Conservazione delle Sculture all'Aperto.
- Torraca, G.(1988). *Porous Building Materials. Materials Science for Architectural Conservation*. Roma: ICCROM.
- Torres-Montes, L. (2006). *El Deterioro de la Piedra*. Morelia, Mich.: Anales del Museo Michoacano (material inédito en vías de publicación).
- UNESCO (2004). *Historic Town of Guanajuato and Adjacent Mines*. World Heritage Centre <http://whc.unesco.org/en/list/482>.
- Universidad Michoacana (1999). *Publicaciones Universitarias*. www.ccu.umich.mx/univ/publica/contacto/may99/lmaz.gif
- Von Hoffman, W.(1861). Stone-preserving processes: Royal Institute of British Architects. *The Builder* 19, 103-105.
- Van der Weij, F. W. (1980). The action of tin compounds in condensation-type RTV silicone rubbers. *Makromol. Chem.* 181, 2541-2547.
- Wheeler, G. (2004). Comunicación personal.
- Wheeler, G., Méndez-Vivar, J., Goins, E.S., Fleming, S.A. y Brinker, C.J. (2000). Evaluation of Alkoxysilane Coupling Agents in the Consolidation of Limestone. *Proceedings of the 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone* (p. 541-544). Venecia, Italia.
- Wheeler, G. (2005). *Alkoxysilanes and the Consolidation of Stone*. Los Angeles, CA.: Ed. Getty Publications.
- Wheeler, G. (2002). A Short History of the Use of Alkoxysilanes for Stone Consolidation. En J. Cervantes y A. Aguilera (Ed.), *Proceedings of XII International Symposium on Organosilicon Chemistry* (p. 11). Guanajuato, México: Universidad de Guanajuato.
- Zárraga, R. (2006). Sobre la formación de enlace siloxano en la consolidación de materiales pétreos empleando alcóxidos de silicio. *Proyecto de investigación doctoral en proceso*. Universidad de Guanajuato.
- Zárraga, R., Alvarez-Gasca, D.E. y Cervantes, J. (2002). Solvent effect on TEOS film formation in the sandstone consolidation process. *J. of Silicon Chemistry*, 1, 397-402.