Universidad de Cartagena
Fundada en 1827

Síntesis sol-gel y caracterización de un óxido mixto de Titanio y Silicio como recubrimiento autolimpiante de materiales pétreos con fines de restauración

Roy David Tatis Castro

Universidad de Cartagena

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Programa de Maestría en Química

Cartagena de Indias D. T. y C.

2018

Síntesis sol-gel y caracterización de un óxido mixto de Titanio y Silicio como recubrimiento autolimpiante de materiales pétreos con fines de restauración

Roy David Tatis Castro

Trabajo de Grado presentado como requisito para optar al título de:
Magister en Química

Directora:
Aida Liliana Barbosa López M.Sc. Ph. D.
Profesor titular
Departamento de Química
Universidad de Cartagena

Linea de Investigación:
Caracterización de materiales patrimoniales
Grupo de investigacion:
Laboratorio de Investigaciones en Catálisis y Nuevos Materiales

Universidad de Cartagena
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Programa de Maestría en Química
Cartagena de Indias D. T. y C.
2018

Nota de aceptación

_____
_____
_____
_____
_____
_____
_____

Firma del presidente del jurado

Firma del jurado

Firma del jurado

Cartagena de Indias D.T. y C., 2018.

A mi madre Teresa Castro

A mi hermana Tati

A mi Luz Mary

A mi padre Roberto Tatis

AGRADECIMIENTOS

A mi esposa Luz Mary Mesino Pacheco, GRACIAS, por tu inmenso apoyo, por estar siempre ahí, en los ires y venires, por escucharme, por ser esa voz de aliento, por tomarte este trabajo como si fuera tuyo, gracias amor, gracias una y mil veces. Sufriste tanto o más que yo en este trabajo, si pudiera, pondría tu nombre junto al mío, porque en gran parte, esto no habría sido posible sin ti, te amo mi cielo…

A mi hermana Tatiana Tatis por su colaboración en la consecución de las rocas cortadas a escala para los ensayos de este trabajo.

Al profesor Modesto Barrios y al ingeniero William Villa, por la autorización del uso de equipos propios del laboratorio de geotécnica de la Facultad de Ingeniería Civil de la Universidad de Cartagena, por su ayuda en la aplicación de pruebas de resistencia mecánica y por sus aportes en la evaluación de este trabajo.

Al Doctor Andrew Mills de la Queens University Belfast por compartir conmigo la norma ISO 10678:2010.

A los Doctores Luis Pinho y Juan Illescas Salinas de la Universidad de Cádiz-España por compartirme una copia de la norma UNE-EN 12370.

A Isel Castro Sierra, Jairo Mercado Camargo y Juan Torres Castelar por su colaboración en la obtención de espectros FTIR.

Al doctor Luis Moreno por los difractogramas y los análisis FTIR-ATR de materiales pétreos y del óxido mixto.

A Orlando De La Rosa de la Unidad de Prestación de Servicios de la Universidad de Cartagena, por los análisis de absorción atómica de materiales pétreos.

A la doctora Janneth Ruiz, y a Robert Causado, por su colaboración en el análisis por fluorescencia de rayos X por energía dispersiva de los materiales pétreos y del óxido mixto.

Al personal del laboratorio de ciencia de los materiales, CIENMATE, de la Universidad de Antioquia por su apoyo en la realización de análisis BET del óxido mixto.

Al personal del laboratorio de análisis SEM, Dayana Meza Terraza y Deanne Jennei Calderon de la Universidad de Antioquia por los análisis SEM-EDX del óxido mixto.

A mi buen amigo, el ingeniero Francisco Viloria, quien de manera desinteresada me brindó agua desionizada e indicador de azul de metileno para la síntesis y la evaluación de las propiedades fotocatalíticas del material sintetizado.

A Alexandra Comas, Eduardo Estrada, Arnaldo Jimenez, Anderson Alvarez, Maidelen Del Carmen Lozano y Duvan Gil por sus apoyos en ciertos momentos determinantes.

A la doctora Aida Liliana Barbosa López por su aval para seguir haciendo parte del grupo de investigaciones en catálisis, el cual me acogió y me permitió alcanzar el logro de obtener el título de magíster en Química.

A todos aquellos egresados del LICATUC cuyos trabajos previos en el área contribuyeron de una u otra forma al desarrollo de esta tesis grado.

A los docentes de la Maestría en Química, Boris Johnson, Ricardo Vivas, Beatriz Jaramillo y Juan Drosos, por todo lo que me permitieron aprender de ellos.

Al apoyo que recibí de mi empresa, Real, en especial a Víctor Taborda Puello y Mariana Rodriguez por otorgarme los permisos necesarios para adelantar mi tesis de grado.

A mi Universidad de Cartagena, alma mater de la que siempre me sentiré orgulloso.

RESUMEN

El cordón amurallado es un bien patrimonial que, en gran medida, fue tomado en consideración por el Consejo Internacional de Monumentos y Sitios, ICOMOS, con el fin de postular a la ciudad de Cartagena-Colombia como patrimonio histórico y cultural de la humanidad ante la Organización de las Naciones Unidas para la Educación, UNESCO, la cual, le otorgó ese título en el año de 1984. Por lo tanto, todo esfuerzo que se ejecute en pro de conservar su integridad es imperativo. Es así, como en el presente trabajo se llevó a cabo un análisis fisicoquímico del estado actual del deterioro de las rocas conformantes del Baluarte de Santo Domingo, el cual, consistió en la determinación de la concentración de cloruros cuyo resultado fue de 856.0 ppm, la conductividad de las rocas deterioradas fue aproximadamente 3.9 veces mayor a la conductividad de rocas usadas como blanco, por su parte, la espectrometría infrarroja (FTIR), espectrometría de absorción atómica (AAS), difracción de rayos X (XRD) y fluorescencia de rayos X (XRF) corroboró diferencias en la concentración de carbonato de calcio en fase calcita en muestras de roca fresca y rocas deterioradas las cuales se deben al avance inexorable de la meteorización.

Tomando en cuenta los datos obtenidos, y con el objeto de proponer una ruta viable de prevención del deterioro de rocas con fines de restauración, en este trabajo se propuso un material aplicable como recubrimiento autolimpiante basado en un óxido mixto transparente de Titanio y Silicio sintetizado a través del método sol-gel usando tetraisopropóxido de titanio (TTIP) y tetraetóxido de silicio (TEOS) como precursores. La caracterización se realizó a través de técnicas instrumentales tales como XRD, en donde se encontró la formación de una red amorfa de óxido de silicio por observación de la señal característica a θ=21.70°. El análisis de microscopia electrónica de barrido (SEM-EDX) permitió establecer la uniformidad del óxido mixto, toda vez que las microfotografías mostraron distribuidos, uniformemente, los átomos de silicio, oxígeno y titanio. La espectrometría FTIR permitió establecer la presencia de enlaces Ti-O-Si de importancia fotocatalítica a través de la banda

característica encontrada a 922.2 cm^{-1}. Por su parte, la fisisorción de nitrógeno, permitió definir el área superficial del material en un valor de 258.4 m^2/g. Finalmente, se confirmó la capacidad autolimpiante que el recubrimiento le otorgó a probetas de roca caliza a través de pruebas de degradación fotocatalítica contempladas en la norma ISO 10678:2010 toda vez que, al cabo de 180 minutos, se encontró que los materiales recubiertos fueron capaces de degradar una solución de azul de metileno en un 80% en comparación con un 10% de especímenes no recubiertos, lo cual, confirmó los hallazgos en la caracterización acerca de la presencia de enlaces Ti-O-Si de importancia fotocatalítica. Por otro lado, se llevaron a cabo ensayos de cristalización de sales de sulfato, y se encontró que especímenes no recubiertos duraron 9 ciclos de antes de quedar pulverizados completamente, en contraste, el material autolimpiante mantuvo la integridad de la probeta recubierta. Por último, en la aplicación de la norma NTC 220 se encontró que el recubrimiento mantuvo la resistencia mecánica del espécimen expuesto a la prueba de cristalización de sulfatos soportando una carga de 224.40 kg/cm^2, la cual, es comparable a una roca de prueba cuya resistencia fue de 230,80 kg/cm^2.

Palabras clave: Método Sol-Gel, Biodeterioro, Meteorización, Murallas de Cartagena, Corrosión Pétrea, Restauración, Conservación.

ABSTRACT

Cartagena's Stone walls, to a large extent, was taken into consideration by the International Council of Monuments and Sites, ICOMOS, in order to apply to the city of Cartagena-Colombia as a historical and cultural heritage of humanity before the United Nations Educational Organization, UNESCO, which granted it that title in 1984. Therefore, any effort that is made to preserve its integrity is imperative. Thus, as in the present work, a physicochemical analysis of the current state of the deterioration of the conformation rocks of the Baluarte de Santo Domingo was carried out, which consisted in the determination of the chloride concentration whose result was 856.0 ppm, the Conductivity of impaired rocks was approximately 3.9 times greater than the conductivity of rocks used as target, meanwhile, infrared spectrometry (FTIR), atomic absorption spectrometry (AAS), X-ray diffraction (XRD) and X-ray fluorescence (XRF) corroborated differences in the concentration of calcium carbonate in the calcite phase in samples of fresh rock and deteriorated rocks which are due to the inexorable progress of weathering.

Taking into account the data obtained, and in order to propose a viable route to prevent the deterioration of rocks for restoration purposes, this paper proposed a material applicable as a self-cleaning coating based on a transparent mixed oxide of Titanium and Silicon synthesized to through the sol-gel method using titanium tetraisopropoxide (TTIP) and silicon tetraethoxide (TEOS) as precursors. The characterization was carried out through instrumental techniques such as XRD, where the formation of an amorphous silicon oxide network was found by observing the characteristic signal at $\theta = 21.70°$. The analysis of scanning electron microscopy (SEM-EDX) allowed to establish the uniformity of the mixed oxide, since the microphotographs showed distributed, uniformly, the silicon, oxygen and titanium atoms. The FTIR spectrometry allowed to establish the presence of Ti-O-Si bonds of photocatalytic importance through the characteristic band found at 922.2 cm^{-1}. For its part, the physisorption of nitrogen, allowed to define the surface area of the material at a value of 258.4 m^2/g. Finally, the self-cleaning capacity that the coating

gave to limestone rock samples was confirmed through photocatalytic degradation tests contemplated in the ISO 10678: 2010 standard, since, after 180 minutes, it was found that the coated materials were capable of of degrading a solution of methylene blue by 80% compared to 10% of uncoated specimens, which confirmed the findings in the characterization about the presence of Ti-O-Si bonds of photocatalytic importance. On the other hand, crystallization tests of sulfate salts were carried out, and it was found that uncoated specimens lasted 9 cycles before being completely pulverized, in contrast, the self-cleaning material maintained the integrity of the coated specimen. Finally, in the application of the NTC 220 standard, it was found that the coating maintained the mechanical strength of the specimen exposed to the sulphate crystallization test, supporting a load of 224.40 kg/cm^2, which is comparable to a test rock whose resistance was 230.80 kg/cm^2.

Keywords: Sol-Gel Method, Biodeterioration, Weathering, Cartagena walls, Stone deterioration, Restoration.

CONTENIDO

Pág.

RESUMEN VI
ABSTRACT VIII
LISTA DE ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS XV
LISTA DE TABLAS XVI
LISTA DE FIGURAS XVII
INTRODUCCIÓN 1
OBJETIVOS 7
ANTECEDENTES 8
JUSTIFICACIÓN 14
1. MARCO TEÓRICO 16
1.1 Clasificación de rocas empleadas en monumentos históricos 16
1.1.1 Rocas ígneas 17
1.1.2 Rocas metamórficas 18
1.1.3 Rocas sedimentarias 18
1.2 Mecanismos de meteorización fisicoquímica y de biodeterioro de rocas calizas de monumentos históricos ubicados en zonas tropicales 21
1.2.1 Mecanismos físicos 22
1.2.1.1 Acción del sol y la temperatura 22
1.2.1.2 Acción del viento 27
1.2.1.3 Acción del agua 28
1.2.2 Mecanismos químicos 31
1.2.2.1 Tipos de contaminantes atmosféricos 31
1.2.2.2 Deposición húmeda y seca de contaminantes 32
1.2.2.3 Acción de sales 33
1.2.2.4 Acción de gases de tipo ($\boldsymbol{SOx}$) 38
1.2.2.5 Acción de gases de tipo ($\boldsymbol{NOx}$) 42

1.2.2.6 Acción oxidante del ozono($\boldsymbol{O3}$).....43
1.2.2.7 Acción del dióxido de carbono ($\boldsymbol{CO2}$) 44
1.2.2.8 Acción de contaminantes de naturaleza orgánica.....45
1.2.3 Mecanismos biológicos 48
1.2.3.1 Breve introducción al biodeterioro de rocas calcáreas.....48
1.2.3.2 Descripción de los principales organismos causantes de biodeterioro 51
1.2.3.3 Algas 51
1.2.3.4 Bacterias 52
1.2.3.5 Hongos.....57
1.2.3.6 Líquenes 59
1.2.3.7 Plantas superiores.....60
1.3 Determinación del grado de deterioro del material pétreo.....65
1.3.1 Anamnesis.....66
1.3.2 Diagnostico.....66
1.3.3 Medidas de acción.....71
1.4 Métodos de prevención y remediación de meteorización y biodeterioro 72
1.4.1 Métodos de remediación 72
1.4.1.1 Consolidación.....73
1.4.1.2 Tratamiento con biocidas 74
1.4.1.3 Reemplazo de rocas deterioradas 79
1.4.2 Métodos de prevención 80
1.4.2.1 Limpieza periódica del polvo, suciedad, semillas y esporas adheridas.....80
1.4.2.2 Remoción de organismos biodeteriorantes.....80
1.4.2.3 Aplicación de repelentes de agua 81
1.5 El proceso sol-gel.....83
1.5.1 Introducción histórica.....83
1.5.2 Principios fundamentales 84
1.5.3 Mecanismos químicos de hidrólisis y condensación 90
1.5.4.1 Hidrólisis y condensación de precursores no silicatos 90
1.5.4.2 Hidrólisis y condensación de precursores silicatos 97

1.5.4 Parámetros controlantes 106
1.5.5.1 Naturaleza de los precursores empleados 107
1.5.5.2 Relación $\boldsymbol{H2O}$/alcóxido en la hidrólisis 111
1.5.5.3 Catálisis acida o alcalina ($\boldsymbol{pH}$) 113
1.5.5.4 Aditivos químicos 117
1.5.5.5 Orden en el que se mezclan los precursores 120
1.5.5 Gelificación 120
1.5.6 Ventajas e inconvenientes del proceso 122
1.5.7 Síntesis sol-gel de óxidos mixtos de Titanio y Silicio con fines de restauración.... 123
1.6 Técnicas instrumentales de caracterización de materiales 132
1.6.1 Espectrometría infrarroja FTIR 132
1.6.2 Difracción de rayos X XRD 134
1.6.3 Espectrometría de absorción atómica AAS 137
1.6.4 Microscopia estereoscópica 138
1.6.5 Determinación de conductividad.....138
1.6.6 Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....139
1.6.7 Análisis de Fluorescencia de Rayos X por energía dispersiva (ED-XRF) ...140
1.6.8 Análisis de área superficial por fisisorción de nitrógeno 142
2. METODOLOGÍA 144
2.1 Análisis fisicoquímico y espectrofotométrico de la meteorización del Baluarte de Santo Domingo 144
2.1.1 Muestreo 144
2.1.2 Análisis por espectrometría infrarroja de reflectancia total atenuada FTIR-ATR…. 146
2.1.3 Análisis por difracción de rayos X XRD 148
2.1.4 Análisis por espectrometría de absorción atómica AAS 149
2.1.5 Obtención de microfotografías por microscopia estereoscópica 150
2.1.6 Análisis por fluorescencia de Rayos X ED-FRX 151
2.1.7 Análisis de conductividad de rocas.....152

2.1.8 Determinación de cloruros.....153
2.2 Síntesis sol-gel y caracterización del óxido mixto de Titanio y Silicio.....155
2.2.1 Síntesis sol-gel del óxido mixto 155
2.2.2 Caracterización del óxido mixto.....156
2.2.2.1 Análisis de microscopia estereoscópica.....156
2.2.2.2 Análisis de espectroscopia infrarroja (FTIR) y de reflectancia difusa ATR…… 157
2.2.2.3 Análisis de difracción de rayos X (XRD).....159
2.2.2.4 Análisis por fisisorción de Nitrógeno (BET) 159
2.2.2.5 Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido con análisis de rayos X por energía dispersiva (SEM-EDX). 160
2.2.2.6 Análisis de Fluorescencia de Rayos X por energía dispersiva (ED-XRF)……. 161
2.3 Determinación de actividad catalítica de superficies en un medio acuoso por degradación de azul de metileno ISO 10678:2010 162
2.4 Métodos de ensayo para piedra natural, determinación de la resistencia a la cristalización de sales (UNE-EN-12370:1999).....166
2.5 Determinación de la resistencia mecánica de rocas en forma de cubos de 50 mm de lado (NTC 220) 169
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....173
3.1 Análisis superficial, fisicoquímico y espectroscópico de la meteorización del Baluarte de Santo Domingo.....173
3.2 Síntesis sol-gel y caracterización de un oxido mixto de Titanio y Silicio con fines de restauración de materiales pétreos.....187
3.1.1 Síntesis sol-gel del óxido mixto de Titanio y Silicio.....187
3.1.2 Caracterización del óxido mixto de Titanio y Silicio 190
3.1.3 Determinación de la resistencia a la cristalización de sales (UNE-EN-12370:1999).....207
3.1.4 Determinación de la resistencia mecánica de rocas en forma de cubos de 50 mm de lado (NTC 220) 212

3.1.5 Determinación de actividad catalítica de superficies en un medio acuoso por degradación de azul de metileno ISO 10678:2010 213
4. CONCLUSIONES 217
5. RECOMENDACIONES.....219
GLOSARIO 221
ANEXOS.....222
ANEXO 1. Difractograma patrón de calcita generado a través de Software Powercell 2.4…. 222
ANEXO 2. Orientaciones de la Fase cristalina de la calcita que ocasiona los picos característicos del su difractograma. 223
ANEXO 3. Gráfico para el cálculo del área superficial de la muestra de Óxido mixto de Titanio y Silicio. 230
REFERENCIAS 231

LISTA DE ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

TEOS	Tetraetóxido de silicio
TTIP	Tetraisopropóxido de titanio
TBOT	Tetrabutóxido de titanio
TPOT	Tetrapropóxido de titanio
TEOT	Tetraetoxido de titanio
EtOH	Etanol
PDMS	Polidimetil siloxano
Ox	Ácido oxálico
RCF	Roca calcárea fresca
RCM	Roca calcárea meteorizada
AAS	Espectrometría de absorción atómica
XRD	Difracción de rayos X
ED-XRF	Fluorescencia de Rayos X por energía dispersiva
FTIR	Espectrometría infrarroja de transformada de Fourier
SEM	Microscopia electrónica de barrido
SEM-EDX	Microscopia electrónica de barrido con análisis de rayos X por energía dispersiva
TEM	Microscopia electrónica de transmisión
AFM	Microscopia de fuerza atómica
NTC	Norma técnica colombiana
kN	Kilonewtons
psi	Libras por pulgada cuadrada

LISTA DE TABLAS

Pág.

Tabla 1-1: Clasificación de Köppen-Geiger de las zonas climáticas del mundo. ...24

Tabla 1-2: Principales efectos de organismos que causan biodeterioro en rocas. 50

Tabla 1-3: Principales daños causados por especies biodeteriorantes en rocas…64

Tabla 1-4: Escalas de deterioro pétreo. 67

Tabla 1-5: Análisis de laboratorio aplicables para determinar el deterioro pétreo. 69

Tabla 1-6: Principales pruebas de simulación de deterioro de rocas. 70

Tabla 1-7: Principales métodos de intervención de rocas. 71

Tabla 1-8: Estructuras químicas de algunos biocidas usados ampliamente en el control de organismos biodeteriorantes. 75

Tabla 1-9: Alcoholes y alcóxidos comunes. 86

Tabla 1-10: Electronegatividad, número de coordinación en la red de óxido $\boldsymbol{n}$, y grado de insaturación $\boldsymbol{n} - \boldsymbol{z}$ de varios metales en sus tetraisopropóxidos. 89

Tabla 1-11: Tiempos de gelación en presencia de diferentes catalizadores. 115

Tabla 1-12: Tiempos de gelificación en función de la concentración de ácido oxálico. 118

Tabla 1-13: Clasificación de la radiación infrarroja según su longitud de onda. ..133

Tabla 2-1: Frecuencias de vibración IR características del carbonato de calcio en sus tres formas cristalinas. 147

Tabla 2-2: Principales modos de vibración de enlaces en el óxido mixto de Ti-O-Si. 158

Tabla 3-1: Resultados del análisis titulométrico de cloruros. 177

Tabla 3-2: Valores medidos de conductividad en material RCF y RCM a diferentes temperaturas.....178

Tabla 3-3: Contenido de calcio en fase calcita determinado en materiales de RCF y RCM a través de espectrometría de absorción atómica 179

Tabla 3-4: Datos cuantitativos relacionados con los picos de la fase calcita de sendas muestras de RCF y RCM 185

Tabla 3-5: Resultados obtenidos del análisis de fluorescencia de rayos X del óxido mixto sintetizado 198

Tabla 3-6: Datos de resistencia mecánica según NTC 220 212

LISTA DE FIGURAS

Pág.

Figura 1.1: Rocas calizas como principales conformantes de las murallas de Cartagena, normalmente son altamente porosas (derecha) y suelen observarse restos fósiles de moluscos en su superficie (izquierda). 20

Figura 1-2: Efectos causados por la meteorización del material pétreo del fuerte de San Sebastián del pastelillo, Cartagena. 21

Figura 1-3: Mapa de zonas climáticas según la clasificación de Köppen-Geiger. .25

Figura 1-4: Mapa de la distribución mundial de sitios en los que se ubican monumentos históricos. 26

Figura 1-5: Deterioro de zonas inferiores de material pétreo del Baluarte de Santa Catalina. 28

Figura 1-6: Ascenso capilar de aguas estancadas en contacto con la fachada del Baluarte de Santo Domingo, Cartagena. 29

Figura 1-7: Vías principales de deposición de contaminantes. 33

Figura 1-8: Criptoflorescencia por cristalización de sales. 35

Figura 1-9: Sucesión de eventos en el biodeterioro de rocas calcáreas causadas por plantas superiores. 63

Figura 1-10: Establecimiento de plantas superiores en la fachada externa del Baluarte de Santiago-Cartagena. 63

Figura 1-11: Serie de etapas según el criterio de Fitzner para diagnosticar el grado de deterioro de un monumento pétreo. 65

Figura 1-12: Evidencia de daños del Baluarte de Santo Domingo- Cartagena, a nivel de la mesoescala. 68

Figura 1-13: Reemplazo por roca fresca de sillares desprendidos del Baluarte de Santo Domingo, Cartagena. 79

Figura 1-14: Vista frontal de la Cúpula del templo del Pocito en el conjunto religioso del Tepeyac, Ciudad de México recubierto con una lona plástica impermeable, Fuente: El autor, 2014. 82

Figura 1-15: Proceso sol-gel. 85

Figura 1-16: Sustitución nucleofílica bimolecular $SN2$ 87

Figura 1-17: Estructura tetraédrica de un cristal de $SiO2$ y octaédrica de un cristal de $TiO2$ en fase rutilo. 88

Figura 1-18: Estabilización por interacción de un orbital dz^2 del Titanio con orbitales p llenos del oxígeno 90

Figura 1-19. Protonación en medio ácido de una molécula de alcóxido metálico..91
Figura 1-20: Ataque nucleofílico de agua sobre una molécula protonada de alcóxido. 91
Figura 1-21: Regeneración de la especie $H3O+$ y producción de hidróxido metálico. 92
Figura 1-22: Protonación de una molécula de alcóxido metálico. 92
Figura 1-23: Ataque nucleofílico a una molécula protonada de alcóxido (alcoxolación).....93
Figura 1-24: Protonación de una molécula de hidróxido metálico.....93
Figura 1-25: Ataque nucleofílico a una especie protonada de hidróxido (oxolación). 93
Figura 1-26: Mecanismo de olación sobre un sustrato $M(OH2)+$. 94
Figura 1-27: Mecanismo de olación sobre un sustrato $MROH+$.....94
Figura 1-28: Derivado de un alcóxido de Titanio enlazado a ligandos bidentados.96
Figura 1-29: Protonación ácida de una molécula de TEOS. 98
Figura 1-30: Hidrólisis $SN2$ de una molécula protonada de TEOS.....98
Figura 1-31: Regeneración de la especie $H3O+$ y producción del enlace silanol $(SiOH)$.....98
Figura 1-32: Hidrólisis ácida de TEOS para producir $Si(OH)4$.....99
Figura 1-33: Homocondensación (oxolación) de dos especies silanol.....99
Figura 1-34: Heterocondensación (alcoxolación) de un silanol y un etoxisilano. ...99
Figura 1-35: Formación de un buen grupo saliente por protonación de grupo OH. 100
Figura 1-36: Ataque nucleofílico y formación de estado de transición. 100
Figura 1-37: Generación de enlace siloxano $(Si-O-Si)$. 101
Figura 1-38: Hidrólisis y policondensación de TEOS. 101
Figura 1-39: Posibles reacciones de un trisiloxano lineal durante el proceso sol gel de una molécula de $SiOH3OR$.....103
Figura 1-40: Estructuras tridimensionales condensadas de siloxano (silsesquioxanos). 104
Figura 1-41: Posibles vías de hidrólisis de un silsesquioxano (a) con retención en la configuración (b) con hidrolisis de un enlace siloxano. 105
Figura 1-42: Homondensación de un silsesquioxano (oxolación). 105
Figura 1-43: Heterocondensación de un silsesquioxano (alcoxolación). 106

Figura 1-44: Estructura de algunos precursores silicatos. 108

Figura 1-45: Diagrama ternario de fases Agua/Etanol/TEOS. 109

Figura 1-46: Alcoholisis de TEOS cuando se usa propanol como solvente. 110

Figura 1-47: Formación de estructuras ramificadas por hidrólisis con (a) agua en relación (1:1), (b) agua en exceso. 112

Figura 1-48: Efecto de la relación agua/TEOS sobre el tiempo de gelación y el área superficial del producto de un proceso sol-gel a $pH\ 1.3$ y a una temperatura de gelación de $50°C$. 112

Figura 1-49: Efecto del pH sobre la velocidad de hidrólisis y condensación.....114

Figura 1-50: Cambios en la porosidad y el volumen de poro en función del pH a una relación constante $H2O/TEOS$ de 10 y una temperatura de gelación de $50\ °C$. ...116

Figura 1-51: Cambios en el área superficial y el tamaño de poro en función del pH a una relación constante $H2O/TEOS$ de 10 y una temperatura de gelación de $50\ °C$. 117

Figura 1-52: Formación de sol con y sin aditivo químico DCCA. 119

Figura 1-53: Representación del comportamiento fotocatalítico del $TiO2$. 125

Figura 1-54: Restos de materia orgánica en partículas de xerogel de Titanio y Silicio en etapas iniciales de calcinación.....130

Figura 1-55: Absorción, transmisión y reflexión de la radiación infrarroja al interactuar con una muestra. 132

Figura 1-56: Representación esquemática de la generación de un espectro a partir de un interferograma.....134

Figura 1-57: Ubicación de los rayos X en el espectro electromagnético.....135

Figura 1-58: Representación gráfica de la difracción de rayos X a través de los átomos de un cristal. 135

Figura 1-59: Esquema general de un ensayo de Difracción de Rayos X. 136

Figura 1-60: Expulsión de un electrón de la capa K de un átomo por acción de un fotón incidente de rayos X 141

Figura 2-1: Mapa que ilustra la ubicación del Baluarte de Santo Domingo en la ciudad de Cartagena-Colombia. 145

Figura 2-2: Muestra de RCF de 2 pulgadas de lado. 145

Figura 2-3: Espectrómetro FTIR-ATR Thermo Scientific Nicolet iS10. 146

Figura 2-4: Modos de vibración del grupo carbonato en fase calcita. 147

Figura 2-5: Difractómetro de rayos X PANalytical X´Pert PRO MPD. 149

Figura 2-6: Espectrómetro de Absorción Atómica Thermo Scientific iCE 3000. ..150

Figura 2-7: Microscopio estereoscópico Nikon SMZ445 acoplado a una cámara digital AMSCOPE. Fuente: El autor, 2016. 151

Figura 2-8: Espectrómetro de fluorescencia de Rayos X marca SHIMADZU EDX-700HS. Fuente: Google imágenes, 2017. 152

Figura 2-9: Conductímetro portátil marca HANNA HI87314 acoplado a una sonda de conductividad marca HANNA HI76302. 153

Figura 2-10: Montaje experimental aplicado en el proceso de síntesis del óxido mixto 155

Figura 2-11: Espectrómetro FTIR Thermo Scientific Nicolet 6700. 158

Figura 2-12: Equipo de fisisorción de nitrógeno marca Micromeritics ASAP 2020 160

Figura 2-13: Microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM 6490 LV 161

Figura 2-14: Espectrómetro de fluorescencia de Rayos X marca PANalytical Axios-fast 161

Figura 2-15: Representación esquemática de un montaje apropiado para la medición de degradación de azul de metileno. 162

Figura 2-16: Curva de medida de degradación de azul de metileno. 165

Figura 2-17: Vista general de una máquina de compresión para ensayos de norma NTC 220. 170

Figura 3-1: Daños estructurales en la fachada del Baluarte de Santo Domingo..174

Figura 3-2: Palomas presentes en oquedades causadas por fisura. 174

Figura 3-3: Intervención de fisura (1), reemplazo de sillares (2) y (3) y corrección de juntas de la fachada externa del Baluarte de Santo Domingo por funcionarios de la Escuela Taller de Cartagena de Indias 175

Figura 3-4: Apariencia externa de la fachada del Baluarte de Santo Domingo en 2017 175

Figura 3-5: Microfotografías estereoscópicas de muestras de roca RCM y RCF 176

Figura 3-6: Cercanía del Baluarte de Santo Domingo al Mar Caribe 177

Figura 3-7: Determinación del contenido de carbonato de calcio como CaO y otros analitos en muestras de RCF y RCM por fluorescencia de rayos X. 180

Figura 3-8: Espectro FTIR-ATR de Roca coralina fresca y Roca Coralina Meteorizada 182

Figura 3-9: Difractograma de muestras de un patrón de calcita, RCF y RCM 183

Figura 3-10: Relación intensidad-área bajo la curva de los picos de difractogramas de fase calcita en muestras de RCF y RCM. 186

Figura 3-11: Sol obtenido en la preparación de un óxido mixto de Titanio y Silicio 187

Figura 3-12: Estabilización de la reactividad del titanio por el incremento en el número de coordinación de 4 a 5 inducido por el ataque nucleofílico de un ión acetato 188

Figura 3-13: Estabilización de la reactividad del titanio por el incremento en el número de coordinación de 4 a 6 inducido por el ataque nucleofílico de un ión acetato 188

Figura 3-14: Comparación superficial de una probeta de roca recubierta con óxido mixto de Titanio y Silicio y una no recubierta 189

Figura 3-15: Microfotografías estereoscópicas del alcogel obtenido en la síntesis sol-gel 190

Figura 3-16: Microfotografías estereoscópicas del xerogel obtenido por secado de alcogel. 191

Figura 3-17: Microfotografía estereoscópica del xerogel obtenido luego de calcinación a 550°C. 192

Figura 3-18: Microfotografías SEM del óxido mixto de Titanio y Silicio sintetizado. 193

Figura 3-19: Microfotografías SEM del óxido mixto de Titanio y Silicio sintetizado. 194

Figura 3-20: Análisis elemental EDX del óxido mixto de Titanio y Silicio sintetizado. 195

Figura 3-21: Análisis elemental EDX del óxido mixto de Titanio y Silicio sintetizado. 196

Figura 3-22: Análisis elemental EDX del óxido mixto de Titanio y Silicio sintetizado. 197

Figura 3-23: Microfotografías de mapeo elemental SEM-EDX del material de Titanio y Silicio sintetizado. A) Imagen SEM, B) Si Ka1, C) O Ka1, D) Ti Ka1. 199

Figura 3-24: Microfotografías de mapeo elemental SEM-EDX del material de Titanio y Silicio sintetizado. A) Imagen SEM, B) Si Ka1, C) O Ka1, D) Ti Ka1. 200

Figura 3-25: Difractograma del óxido mixto de Titanio y Silicio sintetizado. 201

Figura 3-26: Espectro FTIR del óxido mixto de Titanio y Silicio sintetizado. 202

Figura 3-27: Espectro FTIR-ATR del óxido mixto de Titanio y Silicio sintetizado.204

Figura 3-28: Probetas de roca empleadas en la aplicación de la norma 12370:1999 207

Figura 3-29: Inmersión a 20°C de probetas en solución de sulfato de sodio al 14% p/p. 207

Figura 3-30: Fractura de probeta no recubierta por acción del sulfato de sodio a 20°C durante el cuarto ciclo. 208

Figura 3-31: Apariencia física de probetas luego de siete ciclos. 208

Figura 3-32: Ruptura completa de la probeta no recubierta 2- al cabo de 9 ciclos. 209

Figura 3-33: Representación esquemática de los efectos causados por la cristalización de sales al interior de la matriz de las rocas no recubiertas. 210

Figura 3-34: Relación entre la pérdida de masa de probetas vs el número de ciclos de cristalización de sales. 211

Figura 3-35: Montaje empleado en la degradación fotocatalítica de azul de metileno 213

Figura 3-36: Descomposición de azul de metileno con respecto al tiempo 214

Figura 3-37: Degradación fotoquímica del azul de metileno a través de N-demetilaciones sucesivas 215

INTRODUCCIÓN

El lienzo amurallado construido en el siglo XVII es hoy en día el monumento más representativo de la ciudad de Cartagena-Colombia por poseer el gran valor de haberla protegido de ataques enemigos en tiempos de la colonia española. Su imponente arquitectura y su invaluable riqueza histórica lo convierte hoy en día en una atracción turística de la que se beneficia gran parte de la población cartagenera. Es prácticamente gracias a él que desde 1984 la ciudad ostenta el título de patrimonio histórico y cultural de la humanidad otorgado por la UNESCO, previa postulación propuesta por el Consejo Internacional de Monumentos y Sitios ICOMOS. Claramente, todos los esfuerzos que se lleven a cabo en pro de conservar su integridad son imperativos, más aún si se tiene en cuenta que actualmente la restauración de zonas deterioradas de este monumento se realiza sobre el material pétreo sin considerar todos los mecanismos físicos, químicos y biológicos que influyen de forma directa sobre su proceso de meteorización y biodeterioro, lo que determina su limitada efectividad. Por lo tanto, la descripción completa de estos fenómenos y su relación sinérgica es fundamental para justificar la elección de un método de prevención del deterioro de este bien patrimonial que sea funcional a largo plazo.

Así, Al-Agha, 2006 define a la meteorización como un proceso fisicoquímico complejo en el que se produce el decaimiento y degradación del material pétreo de construcciones históricas como consecuencia de la exposición a las condiciones ambientales propias de su ubicación geográfica. En ese sentido, y entendiendo que la ciudad de Cartagena-Colombia se encuentra en una zona de clima tropical donde los niveles de radiación solar, régimen de vientos, precipitaciones, altas temperaturas, humedad y espuma marina son constantes durante todo el año, la incidencia de la meteorización sobre el material pétreo de sus murallas es considerable y se evidencia a través de desgastes en el material cementante; disminución de la dureza originada por la humedad variable (Barbosa, Buendia, & Cortes, 2007) y por pérdidas de resistencia por la expansión-contracción térmica

diferencial que causan las altas temperaturas y sus fluctuaciones por mencionar algunas (Papida, Murphy, & May, 2000).

Las alteraciones químicas relacionadas con la meteorización se producen principalmente por la reacción del carbonato de calcio (componente mayoritario de las rocas de las murallas) con contaminantes medioambientales corrosivos orgánicos e inorgánicos, lo que provoca su irreversible descomposición a sustancias que en general suelen ser altamente solubles en agua como las sales (Mottershead, Gorbushina, Lucas, & Wright, 2003; Zanardini, Abbruscato, Ghedini, Realini, & Sorlini, 2000). Los contaminantes orgánicos son liberados en mayor medida por acción metabólica de organismos que se asientan sobre el material pétreo, incluyen hidrocarburos poliaromáticos, formatos, acetatos, y oxalatos (Zanardini et al., 2000)**,** estos compuestos afectan de forma considerable las fachadas de los monumentos históricos pétreos de forma estética y estructural (Marinoni, Birelli, Rostagno, & Pavese, 2003; Cesareo Saiz-Jimenez, 1991). Por otro lado, las sustancias de naturaleza inorgánica como las sales marinas, óxidos de azufre (SO_x), óxidos de nitrógeno (NO_x) y dióxido de carbono (CO_2) son los contaminantes más agresivos químicamente por su alta corrosividad. Estos tres últimos son producidos en gran medida por actividades antropogénicas tales como el uso de aparatos eléctricos, combustibles fósiles para la generación de energía y transporte además de la quema de desechos (A. E. Charola & Ware, 2002; Tittarelli, Moriconi, & Bonazza, 2008).

Existe evidencia que establece que el proceso complejo de la meteorización fisicoquímica de las rocas es el que proporciona las condiciones necesarias para que se establezca una gran variedad de especies causantes de un efecto no menos preocupante denominado biodeterioro, que se define como todo cambio indeseable en las propiedades de un material por la acción de organismos vivos (Allsopp, Seal, & Gaylarde, 2004; Allsopp et al., 2004; Nuhoglu et al., 2006; Warscheid & Braams, 2000; Herrera & Videla, 2004).

Nuhoglu et al., 2006; C. A. Crispim, Gaylarde, Gaylarde, & Neilan, 2006 y Mitchell & Gu, 2009 establecen que los organismos biodeteriorantes tales como las

cianobacterias, actinomicetos, algas, hongos, arqueobacterias, líquenes, protozoarios y plantas se nutren de los sustratos de tipo orgánico e inorgánico depositados sobre la matriz de la piedra meteorizada y posteriormente liberan metabolitos alcalinos o bien, basados en ácidos orgánicos e inorgánicos altamente corrosivos, lo que sustenta el hallazgo de Young, 1996 que demuestra en su trabajo que la cinética del biodeterioro en los monumentos de piedra es de 100 a 10000 veces más alta que la relacionada con la meteorización fisicoquímica.

Kumar & Kumar, 1999 definen que para ejecutar un método de prevención y/o remediación se deben considerar tres factores: las propiedades fisicoquímicas superficiales, los organismos biodeteriorantes y la incidencia que sobre la construcción tiene el medio ambiente.

Los más estudiados incluyen las limpiezas superficiales (Rodrigues & Valero, 2003), remoción de organismos biodeteriorantes, aplicación de sustancias biocidas (Blazquez, Lorenzo, Flores, & Gómez-Alarcón, 2000), irradiación con láseres infrarrojos o de ultravioleta (Mascalchi et al., 2015; Sanz et al., 2015) y aplicación de sustancias repelentes de agua (Martinez, Bertron, Escadeillas, & Ringot, 2014; Clara Urzì & De Leo, 2007).

En el caso de las murallas de Cartagena, el método de intervención más utilizado es la remoción mecánica de organismos biodeteriorantes y la aplicación de tratamientos químicos de limpieza. En efecto, los lavados de material pétreo con agua a baja presión con ayuda de cepillos de cerdas suaves y jabones neutros son los más comunes (Samudio, 2011), sin embargo, este método no es muy efectivo puesto que la remoción de costras negras se hace sin tomar en consideración que muchos organismos biodeteriorantes son de naturaleza endolítica, es decir, que penetran en el interior del material a través de raíces o hifas, las cuales causan posteriores invasiones en corto tiempo.

Munafò, Goffredo, & Quagliarini, 2015; Quagliarini, Bondioli, Goffredo, Licciulli, & Munafò, 2012; Quagliarini, Bondioli, Battista, Licciulli, & Munafò, 2013; Toniolo et al., 2002; Wu, Soutar, & Zeng, 2004; Cappelletti, Fermo, & Camiloni, 2015 sustentan de manera concluyente que recubrir las rocas mejora la resistencia de las

construcciones pétreas a la corrosión fisicoquímica y, en consecuencia, al biodeterioro puesto que disminuyen la porosidad de los materiales pétreos e incrementan con ello su resistencia a procesos relacionados con la penetración y retención de agua como la cristalización de sales. Sin embargo, establecen que la elección de un recubrimiento debe hacerse teniendo en cuenta tres condiciones:

1. No debe alterar el aspecto original de la roca
2. Los cambios físicos y químicos inducidos a las superficies tratadas no deben conllevar a consecuencias dañinas para la integridad del material pétreo, es decir, el material aplicado debe ser completamente compatible
3. Debe ser estable a través del tiempo y, preferiblemente, ser efectivo sobre un amplio espectro de especies biodeteriorantes.

Actualmente se han desarrollado nuevos materiales a escala nanométrica basados en sales inorgánicas de metales con acción biocida como el zinc, la plata o el cobre (Arreche, Bellotti, Blanco, & Vázquez, 2015; Carrillo-González, Martínez-Gómez, González-Chávez, & Mendoza Hernández, 2016; Eyssautier-Chuine et al., 2015; Goffredo et al., 2017; MacMullen et al., 2014). Sin embargo, el impacto negativo que pueden causar por ser metales pesados limita su aplicación a gran escala. Por tanto, la tendencia actual es la de sintetizar recubrimientos basados en materiales que sean amigables con el medio ambiente y que además posean propiedades fotocatalíticas. Así, Gherardi et al., 2016;+ Quagliarini, Bondioli, Battista, & Cordoni, 2012; Calia, Lettieri, & Masieri, 2016; Diamanti, Ormellese, & Pedeferri, 2008; Shen et al., 2015; Smits et al., 2013 resaltan el potencial que tiene el dióxido de Titanio por su compatibilidad, transparencia, estabilidad, bajo costo e inocuidad, además, es eficiente en la fotodegradación de contaminantes puesto que en presencia de energía radiante genera especies químicamente activas por acción de los denominados “pares electrón-hueco” que son capaces de degradarlos por medio de reacciones de oxidación-reducción en la superficie del material recubierto. En otras palabras el dióxido de Titanio le otorga propiedades autolimpiantes y, por ende, logra hacerlo ‘menos colonizable’ dada la necesidad de las especies

biodeteriorantes de requerir sustratos favorables para vivir (La Russa et al., 2012; Martinez et al., 2014; Perkas et al., 2013).

Juanrong Chen, Qiu, Xu, Cao, & Zhu, 2015 y C. Wen et al., 2013 justifican que la aplicación de dióxido de Silicio como soporte mejora las propiedades mecánicas y autolimpiantes del dióxido de Titanio por medio del incremento en la cantidad de sitios catalíticos activos y la supresión de efectos indeseables como la recombinación que reduce manera significativa la degradación de contaminantes.

(Alfieri et al., 2017) resaltan en su trabajo que la aplicación de dióxido de Silicio con el fín de obtener soles de materiales híbridos de Titanio y Silicio mejoró no solo las propiedades fotocatalíticas del material sino que otorgó hidrofobicidad incrementada que permitió la conservación por tiempo prolongado de muestras de ladrillos utilizados en construcción, esto debido al hallazgo de Pinho, Rojas, & Mosquera, 2015 quienes establecieron que la aplicación de dióxido de Silicio mejora la interacción entre el dióxido de Titanio y la matriz superficial de las rocas lo que evita su desprendimiento temprano.

Los materiales híbridos TiO_2/SiO_2 pueden obtenerse a través de diversas vías a saber, deposición química en fase vapor, procesos de co-precipitación y métodos sol-gel (Livage, Henry, & Sanchez, 1988). Este último se basa en la reacción a temperatura ambiente de precursores de alcóxidos metálicos lo que conduce a la formación de un sol que luego se polimeriza en un gel de alta cristalinidad, lo que lo convierte en el método más atractivo toda vez que produce materiales con alta pureza, gran actividad fotocatalítica y de mayores áreas superficiales de manera relativamente simple, además permite tener mayor control sobre la morfología del producto final obteniéndose partículas con tamaños menores a 10 nm (Alapi et al., 2006; Paušová, Krýsa, Jirkovský, Prevot, & Mailhot, 2014; Rahal et al., 2012; Yamauchi, 2012). Es por todo lo anterior que en el presente trabajo se propuso una ruta viable de restauración de construcciones históricas de Cartagena modificando la composición química y las características estructurales y superficiales de materiales pétreos tales como la porosidad y la dureza con un recubrimiento autolimpiante basado en un óxido mixto de Titanio y Silicio, cuya síntesis se llevó a

cabo a través de un proceso sol-gel usando TTIP y TEOS como precursores. Por su parte, en la caracterización del óxido mixto se aplicaron técnicas tales como SEM, XRD, BET, FTIR y FRX. Además, se evaluaron sus propiedades fotocatalíticas autolimpiantes a través de ensayos de fotodegradación de azul de metileno establecidos en la norma ISO 10678:2010 a través de mediciones por espectrometría ultravioleta, su resistencia química a cristalización de sulfatos según norma UNE EN 12370 medida a través de pérdidas de masa y la resistencia mecánica a la compresión de los materiales recubiertos a través de las condiciones establecidas en la NTC ISO 220.

OBJETIVOS

General

- Sintetizar un óxido mixto de titanio y silicio como recubrimiento de materiales calcáreos con fines de restauración a través de un proceso sol-gel usando TTIP y TEOS como precursores.

Específicos

- Evidenciar la presencia de enlaces Ti-O-Si de importancia fotocatalítica y determinar las propiedades morfológicas y texturales del óxido mixto sintetizado a través de técnicas de caracterización tales como FTIR, XRF, SEM-EDX, XRD y fisisorción de nitrógeno.
- Determinar la idoneidad del óxido mixto aplicado como recubrimiento de rocas a través de la evaluación de propiedades autolimpiantes y de la protección que otorga a la cristalización de sulfatos.
- Establecer el estado actual del deterioro fisicoquímico del Baluarte de Santo Domingo.

ANTECEDENTES

Y. Liu & Liu, 2016 desarrollaron un recubrimiento autolimpiante basado en nanopartículas de SiO_2-TiO_2 con fines de restauración de esculturas de Chongqing Dazu-China. El material híbrido fue sintetizado a través de la reacción sol-gel de TEOS y TBOT, usando PDMS con el fin de proporcionar propiedades hidrofóbicas al producto final. El análisis por SEM mostró uniformidad de la superficie de las rocas recubiertas y permitió contrastarla con la incrementada porosidad de muestras sin tratar. Las pruebas de cristalización de sales, ensayos de simulación de corrosión y de resistencia al intemperismo permitieron definir que el material aplicado como recubrimiento protegió a las probetas tratadas de la meteorización e invasión de especies biodeteriorantes como algas y hongos, los cuales, fueron observados en forma de colonias verdes en muestras no tratadas superficialmente. La alta transparencia del material, su gran afinidad por el material pétreo, y la reducida penetración de agua, sumada a la degradación de colorante azul en la pruebas de capacidad autolimpiante, ejecutada a través de la comparación con estándares de color preparados en seis órdenes de decoloración, donde I correspondía al grado más concentrado, y VI al grado más diluido y por ende, correlacionado con una mayor fotodegradación, permitieron definir la idoneidad de este óxido mixto en la aplicación de recubrimientos con fines de protección de bienes históricos toda vez que al finalizar los ensayos permitieron establecer que el recubrimiento alcanzaba grado VI de degradación de colorante.

Bergamonti et al., 2015 obtuvieron un material basado en nanopartículas de TiO_2 con tamaños de cristal de 4-8 nm, a través de un proceso sol-gel y lo emplearon como recubrimiento de rocas calcáreas conocidas como "*Pietra di Noto*", con el objetivo de otorgarle propiedades autolimpiantes a fin de emplearlas en procesos de restauración de monumentos pétreos de arte barroco en el Valle de Noto de Silicia, Italia. La aplicación del material en forma de sol se llevó a cabo a través de un cepillo de cerdas directamente y de forma repetida hasta alcanzar una masa constante de (±0.1%).

La síntesis se llevó a cabo mezclando TTIP con ácido acético glacial y ácido malónico en relación 1/1, agregando agua destilada luego de treinta minutos de agitación, formándose un sol. La solución obtenida se aplicó con una brocha de cerdas sobre muestras de roca precortadas con dimensiones de 4 cm x 4 cm x 4 cm, hasta lograr una diferencia de masa entre dos pesadas consecutivas del 0.1%. Los autores caracterizaron los materiales a través de Espectroscopía Raman, SEM y XRD encontrando a la anatasa nanocristalina como la fase predominante del material y con una dispersión uniforme y agrietada sobre la superficie pétrea recubierta. Las propiedades autolimpiantes del material se evidenciaron a través de ensayos de degradación completa de naranja de metilo y azul de metileno en presencia de luz UV con una potencia de 125 W, 365.4 nm de longitud de onda y a 10 cm de distancia de las probetas, se encontró además que los recubrimientos aplicados no afectaron la integridad de la superficie de la roca por ser altamente transparentes. La resistencia a la incidencia de sales se llevó a cabo a través de procesos de cristalización de sales contemplados en la norma técnica UNE-EN 12370 denominada "*métodos de ensayo para piedra natural: determinación de la resistencia a la cristalización de las sales*", encontrando que, luego de seis ciclos, las rocas no tratadas habían perdido el 25% de su masa mientras que las recubiertas un 10%.

Kapridaki, Pinho, Mosquera, & Maravelaki-Kalaitzaki, 2014 llevaron a cabo un proceso sol-gel para sintetizar un nanomaterial autolimpiante basado en un óxido mixto de Silicio y Titanio ($TiO_2 - SiO_2$) a temperatura ambiente. Esto con el fin de probarlo como recubrimiento superficial protector de materiales pétreos calcáreos. Los precursores usados fueron TTIP y TEOS. Estos fueron mezclados en presencia de ácido oxálico con el fin de obtener cristales en fase anatasa de tamaños comprendidos entre 5-10 nm (la cual es la más relevante en procesos fotocatalíticos que involucran dióxido de Titanio). La aplicación del material en forma de sol se llevó a cabo a través de un cepillo de cerdas directamente y de forma repetida hasta alcanzar una masa constante de (±0.1%). La estructura textural de la red del gel fue caracterizada a través de ensayos TEM, y AFM encontrándose uniformidad

superficial. La capacidad autolimpiante del recubrimiento aplicado se evaluó a través de la aplicación de ensayos de degradación establecidos en la norma ISO 10678:2010, denominada *"Determinación de la actividad fotocatalítica de soluciones acuosas en azul de metileno"*. Se encontró que en materiales no recubiertos la degradación es prácticamente nula en comparación con las observadas en materiales tratados con el óxido fotocatalíticamente activo, además la adición de un oligómero orgánico proporcionó propiedades hidrofóbicas al óxido.

Bergamonti et al., 2013 obtuvieron un nanomaterial basado en partículas de TiO_2 a través de un proceso sol-gel, aplicándolo directamente sobre la superficie de materiales pétreos previamente impregnados con una capa de SiO_2, con el fín de hacerlo funcionar como recubrimiento autolimpiante de rocas calcarenitas conocidas como "*Modica*" y "*Comiso*" las cuales son ampliamente empleadas en monumentos de importancia histórica en el sureste de Sicilia-Italia. La síntesis se llevó a cabo mezclando TTIP en relación 1/1 con ácido acético glacial y ácido nítrico en medio acuoso. El sol resultante fue mantenido en reflujo a 100°C por 2h con el fin de obtener la fase anatasa, un procedimiento similar se llevó a cabo para sintetizar el sol de SiO_2. Los autores caracterizaron los materiales a través de microscopia electrónica de barrido y de difracción de rayos X encontrando a la anatasa nanocristalina como la fase predominante del material. Las propiedades autolimpiantes del material se evidenciaron a través de ensayos de degradación completa de naranja de metilo y azul de metileno en presencia de luz UV con una potencia de 125 W, 365.4 nm de longitud de onda y a 10 cm de distancia de las probetas, se encontró además que los recubrimientos aplicados no afectaron la integridad de la superficie de la roca por ser altamente transparentes. La resistencia a la incidencia de sales se llevó a cabo a través de procesos de cristalización de sales contemplados en la norma técnica UNE-EN 12370 denominada "*métodos de ensayo para piedra natural: determinación de la resistencia a la cristalización de las sales*", encontrando que, luego de quince ciclos, las rocas no tratadas habían perdido una cantidad de masa en comparación con las recubiertas.

Kapridaki & Maravelaki-Kalaitzaki, 2013 sintetizaron un óxido mixto incoloro y semicristalino basado en dióxido de Titanio y dióxido de Silicio ($TiO_2 - SiO_2$), a través de un método sol-gel usando TTIP y TEOS como precursores. Este material híbrido se desarrolló con el fin de ser aplicado como recubrimiento de superficies de construcciones pétreas dadas sus propiedades fotocatalíticas autolimpiantes. Adicionalmente se agregó polidimetilsiloxano PDMS con el fin de darle propiedades hidrofóbicas. La caracterización se efectuó llevando a cabo análisis de XRD, TGA, FTIR y SEM, los cuales demostraron la presencia de enlaces de tipo Ti---O---Si, ausencia de agrietamientos en el material y un tamaño de cristal de 5nm. La actividad fotocatalítica autolimpiante del material una vez aplicado como recubrimiento se evaluó a través de ensayos de degradación de azul de metileno en presencia de luz UV establecida en la norma ISO 10678:2010, observándose la efectividad del nanomaterial para degradar el colorante, además su transparencia proporciona la ventaja adicional de mantener el color original del material pétreo.

Pinho & Mosquera, 2013 llevaron a cabo un proceso sol-gel para sintetizar un oxido mixto de Silicio y Titanio ($TiO_2 - SiO_2$) con propiedades autolimpiantes, usando TES40 Wacker® (un silicato de etilo que provee 41% en dióxido de Silicio luego de ser hidrolizado) Titania P25 y n-octilamina. Estos reactivos fueron mezclados en ultrasonido usando razones molares predeterminadas. El material híbrido obtenido fue rociado a través de spray sobre materiales pétreos calcáreos precortados con dimensiones de 5 cm x 5cm x 2cm, tantas veces hasta que la superficie de los mismos mostró seguir húmeda después de 1 minuto de haber aplicado el sol. Las muestras fueron secadas a temperatura ambiente hasta que se obtuvo un peso constante. La efectividad del material como recubrimiento autolimpiante se evaluó a través de un ensayo de degradación de azul de metileno en presencia de luz UV de 365 nm a una distancia de 20 cm demostrando su completa desaparición.

Pabón Gelves, Borja Ordóñez, Ordóñez Loza, & Ramírez Vélez, 2013 prepararon óxidos mixtos de Titanio y Silicio ($TiO_2 - SiO_2$) de diferente composición por el método sol-gel, utilizando como precursores TEOS y TTIP como fuente de Silicio y Titanio respectivamente. Se usó el tensoactivo no iónico Tritón X100® para evitar

la destrucción de la estructura porosa. Posteriormente se llevó a cabo un tratamiento hidrotérmico con el fin de mejorar la estructura cristalina del óxido, generándose cristales en fase anatasa la cual es activa fotocatalíticamente. El tratamiento consistió en la aplicación de 120°C de temperatura por 48 horas, un lavado con agua para obtener un gel, el cual se seca a 60°C por 24 horas para finalmente calcinarlo a 550°C por dos horas. Los óxidos mixtos se caracterizaron por fisisorción de nitrógeno, SEM, TEM, FTIR, XRD y TGA hallándose un área específica alta, en el intervalo de 190-805 m^2/g y diámetro promedio de poro de 4,0-6,5 nm, y la formación de enlaces Ti---O---Si a través de la identificación de una banda de elongación ubicada en el intervalo 947-967cm^{-1}. En este trabajo no se evaluó la actividad fotocatalítica del óxido mixto.

Pinho, Elhaddad, Facio, & Mosquera, 2013 lograron mejorar la resistencia mecánica de un material pétreo calcáreo a través de la inclusión dentro de sus poros de un oxido mixto de Titanio y Silicio ($TiO_2 - SiO_2$) sintetizado a través de la mezcla de TES40 Wacker® (un silicato de etilo que provee 41% en dióxido de Silicio luego de ser hidrolizado) Titania P25 y n-octilamina. Esta última se aplicó con el fin de evitar que el material híbrido presentara fisuramientos una vez aplicado sobre la superficie de las rocas objetivo cuyas dimensiones fueron de 5 cm x 5cm x 2cm. El recubrimiento proporcionó propiedades autolimpiantes las cuales fueron evaluadas a través de un ensayo de degradación de azul de metileno. Además, se llevaron a cabo pruebas de simulación de ambientes marinos a través de ciclos consecutivos de inmersión en sulfato de sodio establecidas por la norma UNE-EN 12370 denominada "*métodos de ensayo para piedra natural: determinación de la resistencia a la cristalización de las sales*". Se encontró que las rocas sin recubrir son más susceptibles de degradarse puesto que acabaron completamente disgregadas al terminar el ensayo en comparación con las tratadas con el nanomaterial, lo que permitió concluir que éste protege contra la eflorescencia y subflorescencia de sales en materiales pétreos.

Fonseca et al., 2010 desarrollaron un estudio en el que se usó TiO_2 en la forma anatasa como material clave en la prevención de la aparición de especies

biodeteriorantes, además, compararon su efecto con el obtenido con dos agentes biocidas (Biotin T y Anios) en iguales condiciones. Ambos fueron aplicados en el palacio nacional da pena (Sintra, Portugal). Los morteros usados para el experimento fueron inoculados con cianobacterias en un periodo de 4 meses. Concluyeron que luego de cuantificar el contenido de clorofilas en las muestras de morteros, la fase anatasa resultó ser más resistente al biodeterioro puesto que no fue detectada ninguna especie de líquenes ni de otro organismo fototrófico.

JUSTIFICACIÓN

Según la World Heritage List de la UNESCO, el conjunto de fuertes y murallas de Cartagena-Colombia es el más completo de toda Sudamérica, por lo tanto, es fácil dimensionar que el avance inexorable de su deterioro fisicoquímico y biológico no sólo implica pérdidas económicas sino también inmateriales por su riqueza histórica. Por otro lado, la limitada existencia de publicaciones técnicas y científicas que expongan descriptivamente el estado del deterioro de este bien patrimonial demuestra por qué no hay un avance significativo en la búsqueda e implementación de nuevas metodologías de restauración y conservación por parte de los entes encargados de su restauración y mantenimiento.

Por tanto, para el Laboratorio de Investigaciones en Catálisis y Nuevos Materiales de la Universidad de Cartagena LICATUC, a través de su línea de investigación denominada *Caracterización de materiales patrimoniales,* es prioritario describir de manera detallada los mecanismos que rigen a la meteorización y biodeterioro de los componentes calcáreos de las murallas de Cartagena para demostrar científicamente la incidencia sinérgica que estos fenómenos tienen sobre el monumento y, con base en ello, llevar a cabo la generación de alternativas de intervención y restauración a través de la obtención de nuevos materiales. Lo anterior se evidencia a través del desarrollo de trabajos científicos como (Barbosa et al., 2007; Barbosa & Gonzalez, 2008; Barbosa L., Carmona, & Carmona B., 2011; Tatis & Barbosa, 2013) los cuales se han realizado siempre bajo el precepto de que los materiales obtenidos deben ser, ante todo, compatibles química y físicamente con los originales, debido a que el respeto por la autenticidad es prioritario e imperativo para que el monumento conserve su originalidad y contextualización histórica.

En ese mismo sentido, este trabajo propone un óxido mixto de Titanio y Silicio como recubrimiento autolimpiante de materiales pétreos con fines de restauración, que confiere la capacidad de degradar los contaminantes atmosféricos que eventualmente propician las reacciones químicas adversas propias de la

meteorización. Además, posee un amplio espectro de acción contra agentes biodeteriorantes; por lo que es claro que reduce la biorreceptividad de las rocas, esto es, su susceptibilidad a ser colonizadas y, dada su transparencia, preserva la identidad e integridad estética del monumento.

Por su parte, la determinación del estado actual del material pétreo del Baluarte de Santo Domingo a través de la cuantificación de especies relacionadas con la contaminación ambiental fisicoquímica y la presencia de organismos biológicos superiores se estableció como punto de partida de este trabajo con el único fin justificar científicamente la idoneidad de la propuesta del presente trabajo.

Así, la importancia general del desarrollo de esta tesis de maestría radica en la generación de una invaluable fuente de conocimiento que será útil en otras disciplinas relacionadas con la conservación del patrimonio cultural de la ciudad como lo son la arquitectura y la ingeniería, esperando con ello incentivar futuras colaboraciones interdisciplinarias que generen nuevas investigaciones en pro del avance científico y tecnológico de este campo.

1. MARCO TEÓRICO

Este capítulo se divide en seis secciones. En la sección 1.1 se hace una caracterización conceptual de las rocas que conforman a las murallas de Cartagena-Colombia dentro de la clasificación general de los tipos de rocas utilizados en construcciones de importancia histórica en el mundo. Ello permite que en la sección 1.2 se haga una descripción pormenorizada de todos los factores físicos, químicos y biológicos de meteorización y biodeterioro que inciden en detrimento de la estabilidad y apariencia estética de este monumento bajo la influencia del clima tropical de la ciudad. La sección 1.3 explica cómo se determina cualitativamente el grado y tipo de daños observados y, posteriormente, en la sección 1.4 se clasifican los principales métodos de intervención que se aplican tanto para remediarlos como para prevenirlos. En la sección 1.5 se analizan los mecanismos químicos relacionados con el proceso sol-gel como ruta principal de síntesis del óxido mixto que se propone en esta tesis de maestría como recubrimiento. Finalmente, en la sección 1.6, se describen las técnicas que permitirán el análisis del grado de deterioro de materiales pétreos y las de caracterización de enlaces Ti-O-Si de importancia fotocatalítica.

1.1 Clasificación de rocas empleadas en monumentos históricos

Las rocas se han empleado en construcción por la humanidad desde hace mucho tiempo. Sus cualidades de ser fácilmente moldeadas, en conjunto con su gran durabilidad y resistencia, han permitido que hoy en día se mantengan casi intactos monumentos tales como las pirámides de Gizeh en Egipto; Stonehenge en Inglaterra; la ciudad prehispánica de Teotihuacán en México; las ruinas de la ciudad de Palmira en Siria; los templos de Angkor en Camboya; el Taj Mahal de la ciudad de Agra, India; el coliseo de Roma en Italia; el antiguo acueducto de la ciudad de Segovia en España, la gran muralla en China y el conjunto de fortificaciones y murallas de Cartagena, Colombia, entre muchos otros.

En estas construcciones, el mármol y la piedra caliza son los constituyentes más comunes de naturaleza calcárea, mientras que la piedra arenisca (la cual se compone principalmente de cuarzo, feldespato, y óxido de hierro) y el granito (compuesto principalmente de cuarzo y feldespato), son los materiales más usados de naturaleza silícea (Scheerer, Ortega-Morales, & Gaylarde, 2009).

Así, las rocas son un conjunto amplio de materiales que, cabe mencionar, presentan diferentes composiciones químicas y además diversos tamaños, formas y distribución de poros. Por lo tanto, es de esperar que las cinéticas de deterioro químico y biológico que eventualmente pueden sufrir difieran de manera significativa. Por lo anterior, es pertinente diferenciar los materiales conformantes de las murallas de Cartagena dentro de la clasificación general de los tipos de rocas que se aplican en las construcciones pétreas de importancia histórica y cultural con el fín de comprender de manera más precisa la incidencia de los factores relacionados con los fenómenos de meteorización y biodeterioro.

1.1.1 Rocas ígneas

Las rocas ígneas son materiales que se producen por la actividad volcánica de la tierra, más específicamente por el ascenso y posterior enfriamiento durante cientos de miles de años del magma líquido que procede del interior de su corteza (plutonismo) y que se compone principalmente de una mezcla de silicatos fundidos y sustancias volátiles como el agua (rocas intrusivas o plutónicas). Su naturaleza química es muy variable y las temperaturas a las que fueron sometidas oscilaron entre 600 y 1.400°C debido a que sus componentes fueron enterrados a gran profundidad y, por lo tanto, sometidos a presiones extremas. Ejemplos de rocas plutónicas incluyen al granito el gabro y la sienita.

En contraste, cuando el magma se enfría rápidamente por emerger a la superficie de la tierra donde las condiciones de temperatura y presión son bajas, se obtienen cristales pequeños, y, por lo tanto, se producen rocas conocidas como extrusivas o volcánicas como los basaltos, la riolita y la piedra pómez (Zoghlami, 2011).

1.1.2 Rocas metamórficas

Las rocas metamórficas son materiales duros y poco porosos que se forman a partir de la transformación de otras rocas, denominadas protolitos, las cuales pueden ser ígneas, sedimentarias o metamórficas, por acción del enterramiento o la intrusión del magma. El proceso de metamorfismo no las funde, en cambio, las transforma en otras más densas, compactas y con una composición química diferente a la de sus materiales originales. El mármol es el ejemplo más prominente de roca metamórfica, ya que se produce por transformación de rocas como la caliza y la dolomita por cambios de temperatura y presión (Zoghlami, 2011). Se incluyen también la pizarra, la gneis, la filita, la anfibolita la cuarcita entre otras.

1.1.3 Rocas sedimentarias

Las rocas sedimentarias pueden dividirse en dos grandes subgrupos, las clásticas o detríticas y las químicas o no detríticas (a menudo denominadas no clásticas).

Las rocas sedimentarias clásticas son agregados que se forman en la superficie de la tierra, ya sea por acción del agua, la gravedad, el viento o el hielo. Se componen de fragmentos (denominados sedimentos o clastos) que suelen incluir minerales de otras rocas erosionadas tales como cuarzo, feldespato, y restos de otras rocas ígneas, metamórficas o sedimentarias, incluso se presentan restos de animales tales como caparazones y otros tipos de fósiles. Todos estos fragmentos se compactan fuertemente al ser transportados y depositados en grandes depresiones de la superficie terrestre conocidas como cuencas, las cuales generalmente son marinas, y, en menor medida, continentales. La acumulación de estos sedimentos alcanza espesores de varios cientos de metros formando masas sueltas e incoherentes a modo de capas que son cementadas posteriormente por precipitación química de sales disueltas en el agua intersticial que se halla dentro de sus poros (principalmente dióxido de Silicio y carbonato de calcio). Estas rocas suelen clasificarse de acuerdo con el tamaño de los fragmentos que las componen,

porque ello indica de cierta forma la fuerza y capacidad de transporte de las corrientes que las depositaron (Iriondo, 2007).

Por su parte, las rocas sedimentarias químicas se producen por la precipitación de sustancias disueltas tales como sulfatos, fosfatos, carbonatos, silicatos y haluros dentro de una cuenca sedimentaria y se las puede considerar como “verdaderas rocas” puesto que desde la primera fase de su formación no pasan por el estado intermedio de acumulación de sedimentos, ejemplos de este tipo de materiales incluyen al yeso, la halita, la calcita y el carbón. Estas rocas pueden ser organógenas, en el sentido de que pueden acumular restos orgánicos que generalmente hacen parte estructural del exoesqueleto de algunos animales tales como conchas de crustáceos y restos de plantas (Palacios Salinas, 2010).

El porcentaje de calcita superior al 50%, la cual, es un mineral que se produce por la precipitación de carbonato de calcio al disminuir los niveles de dióxido de carbono en las aguas del mar, lagos y ríos, por incrementos en la temperatura y pH, y por descensos en niveles de presión, junto con la presencia de esqueletos de invertebrados marinos tales como moluscos y corales permiten clasificar a las rocas que conforman a las murallas de Cartagena como rocas sedimentarias químicas organógenas mejor conocidas como calizas tal y como se ilustra a continuación:

Figura 1.1: Rocas calizas como principales conformantes de las murallas de Cartagena, normalmente son altamente porosas (derecha) y suelen observarse restos fósiles de moluscos en su superficie (izquierda). Fuente: El autor, 2016.

1.2 Mecanismos de meteorización fisicoquímica y de biodeterioro de rocas calizas de monumentos históricos ubicados en zonas tropicales

Tal y como se acaba de mencionar, las rocas que conforman a las murallas de Cartagena-Colombia son sedimentarias no clásticas, con un alto contenido de carbonato de calcio y se clasifican como calizas. Sin embargo, el estudio detallado de los factores involucrados en la ocurrencia de la meteorización y biodeterioro de rocas requiere una caracterización más estricta basada en datos relacionados con la cristalografía y porosimetría, toda vez que estas propiedades determinan la susceptibilidad de estos materiales a ser afectados por la meteorización o intemperismo (Camuffo et al., 1997).

La meteorización es la descomposición de las rocas por efecto de su exposición a los contaminantes ambientales que provienen tanto de fuentes naturales como antropogénicas, controlando el tipo y la extensión de daños como los observados en la figura siguiente:

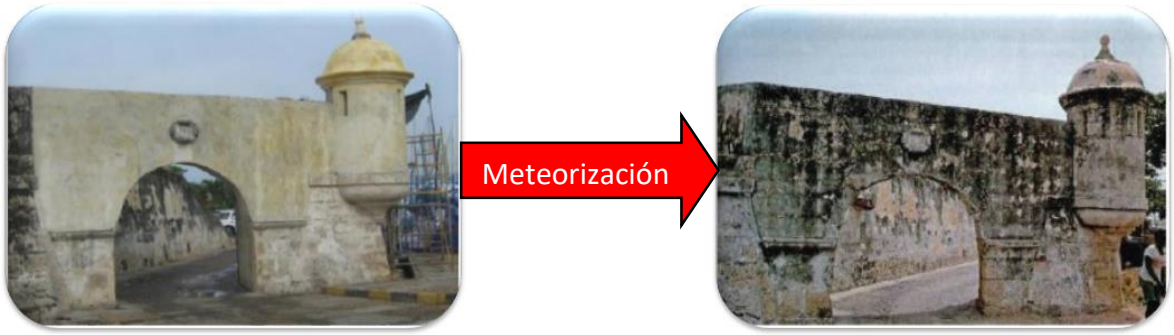


Figura 1-2: Efectos causados por la meteorización del material pétreo del fuerte de San Sebastián del pastelillo, Cartagena. Fuente: (Samudio, 2011).

Este fenómeno cíclico natural, esencial para la vida en la tierra, tiene a la transformación de las rocas en arena y suelo como última etapa. Ello se traduce en la pérdida permanente e inevitable de la memoria cultural e histórica que representan nuestros monumentos pétreos y obliga a desarrollar métodos que permitan preservar su integridad en el tiempo. Dado que estos últimos no se pueden

concebir sin la comprensión completa de los mecanismos fisicoquímicos y biológicos que conducen al deterioro de los materiales rocosos que los conforman, se describen detalladamente a continuación.

1.2.1 Mecanismos físicos

1.2.1.1 Acción del sol y la temperatura

El sol produce un efecto marcado sobre el material calcáreo de monumentos de interés histórico. El sobrecalentamiento por radiación y sus eventuales variaciones produce cambios de temperatura que puede llegar a superar los 60°C, lo que causa la dilatación de los minerales que conforman a estas rocas, los cuales, aumentan su volumen de forma desigual dependiendo de su composición química durante el día y contrayéndose durante la noche una vez se han enfriado (Iriondo, 2007).

Así, estos ciclos de dilatación diferencial (expansión-contracción térmica), ocasionan daños irreversibles en el sentido de que se producen reordenamientos en la estructura cristalina, haciéndolas menos resistentes dada la generación de tensiones irregulares que conducen a su disgregación.

Las variaciones de temperatura también producen cambios en la saturación de vapor de agua denominados ciclos de humedad y secado dentro de los poros de las rocas, alterando la concentración de las sales disueltas en ellas, llegando incluso a la precipitación cuando la solución se vuelve sobresaturada. Los ciclos de humedad y secado afectan la solubilidad de las sales, la rapidez de sus reacciones químicas y además se hallan ligados directamente con los ciclos de expansión y contracción térmica. Cuando los efectos de temperatura y humedad se combinan, el mecanismo que gobierna el deterioro se hace más complejo. (Ventikou, Halls, Lindsay, Batchelder, & Hubbard, 2000).

La temperatura es un factor que depende de la ubicación geográfica del monumento, esto debido a que existen zonas en las que se presentan las cuatro estaciones y otras en las que hay una incidencia más directa de los rayos solares durante todo el año, como es el caso de la región en la que se halla la ciudad de

Cartagena donde el clima es tropical y donde el brillo solar y la radiación promedio es de 2.575 horas al año, lo que representa una media mensual de 215 horas y una media diaria de 7,15 horas (Guzmán, 2009).

Existen varias formas de definir lo que se conoce como región tropical, quizá la más práctica de hacerlo es considerarla como aquella porción del globo terráqueo que se encuentra delimitada por los trópicos de capricornio (23°27’ N), y de cáncer (23°27’ S) (Balek, 1983). Este planteamiento la considera como la zona climática más grande del mundo pues contiene el 20% de la tierra emergida y el 40% de la masa oceánica del planeta. Sin embargo, esta definición es, por decir lo menos, escueta e insuficiente para nuestros propósitos toda vez que no proporciona mayor información acerca de cuáles son las condiciones ambientales que la distinguen con respecto a otras zonas climáticas (R. Kumar & Kumar, 1999). La clasificación de Köppen es la que mejor describe las condiciones que caracterizan la diversidad climática del mundo. Fue propuesta en 1884 por el científico ruso Wladimir Köppen, quien se basó en mediciones mensuales de niveles de precipitación y temperatura y relacionó estos parámetros con vegetación de diversos tipos ya que las plantas resultaron ser excelentes indicadores climáticos (Köppen, 1884). Posteriormente los mapas mundiales climáticos de Köppen fueron modificados (Köppen, 1900, 1918, 1931), hasta su última y aceptada versión actual denominada clasificación climática de Köppen-Geiger publicada en (Rudolf Geiger, 1954) en la que se reconocen 5 grupos climáticos agrupados a través de una notación en letras mayúsculas a saber: (A), zona tropical, (B), zona seca, (C), zona templada, (D), zona nevada, (E), zona polar. De estos grupos se derivan subgrupos de acuerdo con los niveles de precipitaciones: (W), desértico, (S), estepario, (f), muy húmedo, (s), verano seco, (w), invierno seco, (m), monzónico, y de acuerdo con los niveles de temperatura: (h), árido y cálido, (k) árido y frio, (a) verano cálido, (b) verano templado, (c), verano frio, (d), extremadamente continental, (F), polar, (T), tundra.

Tabla 1-1: Clasificación de Köppen-Geiger de las zonas climáticas del mundo.

Clima	Subtipos climáticos	
A: Tropical	Ecuatorial:	Af
	Monzónico:	Am
	Sabana con invierno seco:	Aw
	Sabana con verano seco:	As
B: Seco	Desértico:	BWh, BWk
	Estepario (Semi-árido):	BSh, BSk
C: Templado	Mediterraneo:	Csa, Csb, Csc
	Subtropical húmedo:	Cfa, Cwa
	Oceánico:	Cfb, Cfc, Cwb, Cwc
D: Nevado	Húmedo:	Dfa, Dwa, Dfb, Dwb, Dsa, Dsb
	Subártico:	Dfc, Dwc, Dfd, Dwd, Dsc, Dsd
E: Polar	Tundra:	ET
	Polar:	EF

Fuente: (Kottek, Grieser, Beck, Rudolf, & Rubel, 2006).

Así, tomando en cuenta la clasificación climática de Köppen-Geiger, entenderemos por región tropical a aquella zona en la que la temperatura promedio mensual es igual o mayor que 18°C (D. Chen & Chen, 2013), en la figura 1-3 se ilustran

gráficamente esta y todas las zonas climáticas del mundo denotadas con los códigos mostrados en la tabla 1-1.

De acuerdo con (Su & Lin, 2014; Viles & Cutler, 2012) la mayoría de los monumentos de importancia histórica (aproximadamente un 62% del total mundial) ya sea pétreos o no, se ubican mayormente en Europa y Asia. En estos continentes hay un marcado predominio de climas que varían entre templados y árticos.

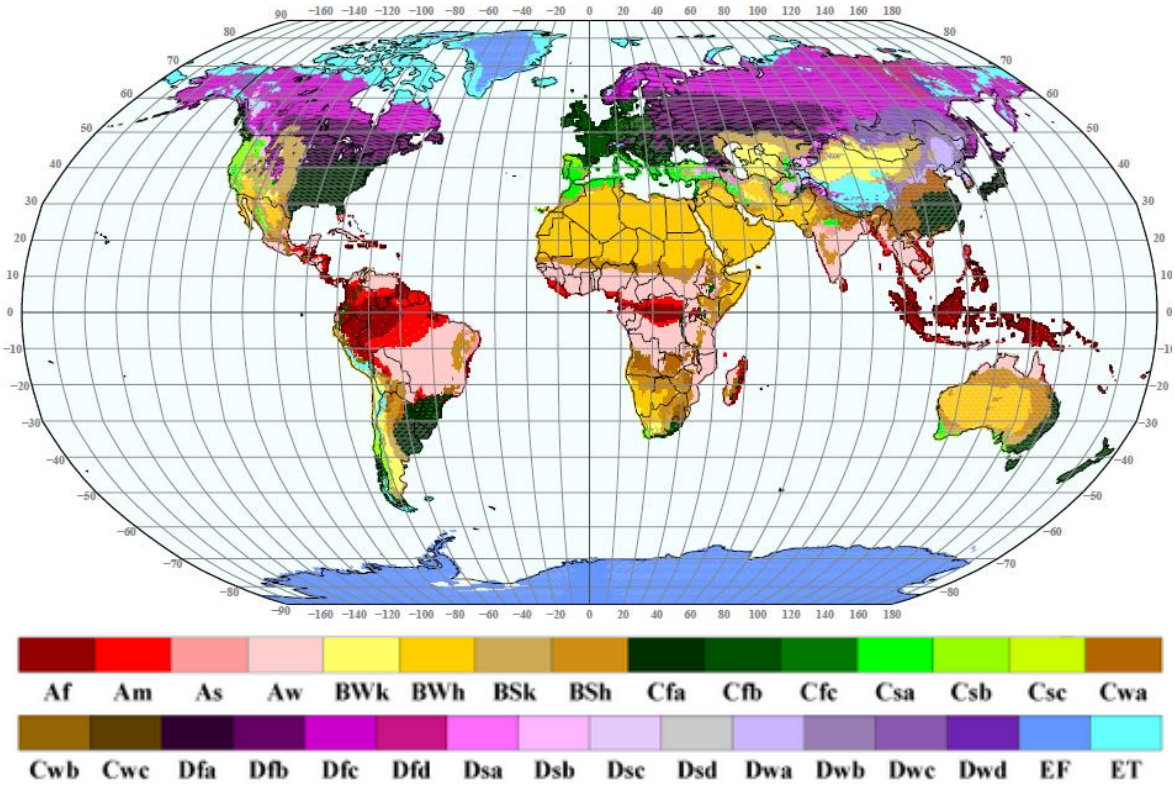


Figura 1-3: Mapa de zonas climáticas según la clasificación de Köppen-Geiger. Fuente: (Rubel & Kottek, 2010).

Sin embargo, es relevante anotar que los treinta sitios declarados en peligro por la UNESCO (con punto rojo en la figura 1-4) se ubican en países cuyas zonas geográficas presentan climas agresivos como el tropical y el desértico tales como Afganistán, Bolivia, Chile, Georgia, Iraq, Jerusalén, Mali, Palestina, Panamá, Perú,

Serbia, Siria, Uganda, Venezuela y Yemen. En estos sitios se requiere protección especial debido a la incidencia, entre varios factores, de fenómenos naturales.
Por todo lo anterior, es claro que la temperatura del aire es un factor determinante en los mecanismos de deterioro pétreo, sobre todo los de naturaleza biológica debido a que la mayoría de los organismos que lo causan se establecen en un rango de temperaturas de entre 20˚C y 35˚C (Camuffo, 2014).

Figura 1-4: Mapa de la distribución mundial de sitios en los que se ubican monumentos históricos. Fuente: (Viles & Cutler, 2012) & http://whc.unesco.org/en/list/?&&&type=cultural.

Teniendo en cuenta que la ciudad de Cartagena-Colombia cuenta con una temperatura media anual mayo a 26°C, con altos niveles de precipitaciones y de humedad relativa cuyos valores promedio son del 82%, con máximas del 92% y mínimas del 70% anuales según (Guzmán, 2009), es de esperar que las reacciones implicadas en los mecanismos químicos de meteorización y biodeterioro de sus murallas sean más agresivos en comparación con los que se presentan en monumentos ubicados en otras zonas climáticas del mundo (Tatis & Barbosa, 2013). Adicionalmente, el cambio climático supone una intensificación de estas

condiciones medioambientales, por lo que es claro que su incidencia dramatiza y potencializa la degradación (Bonazza, Messina, Sabbioni, Grossi, & Brimblecombe, 2009).

Hay un marcado desacuerdo sobre el hecho de considerar a la insolación como causal de deterioro y meteorización de la piedra conformante de monumentos históricos, tomándose más en cuenta otros mecanismos físico-químicos como los contaminantes ambientales, la humedad, las propiedades intrínsecas del material pétreo entre otras. Sin embargo, es bien sabido que los efectos de la variación de la temperatura sobre todo en países donde se dan las cuatro estaciones producen cambios en el volumen de las construcciones históricas, dilatándose cuando se tienen temperaturas altas como en verano y contrayéndose cuando las temperaturas son bajas como en invierno.

Por otro lado, la temperatura está directamente relacionada con la emisión de contaminantes de naturaleza antropogénica ya que sus variaciones hacen fluctuar las necesidades humanas de comodidad y calidad de vida, lo que tiene como consecuencia un aumento en el uso de sistemas de calefacción o aire acondicionado que a su vez se traduce en un mayor consumo de fuentes energía poco amigables con el medio ambiente (Watt, Tidblad, Kucera, & Hamilton, 2009).

1.2.1.2 Acción del viento

Como ya se ha mencionado, el régimen de vientos influye de forma considerable en el proceso de meteorización de rocas calcáreas, su acción corrosiva se debe a que es capaz de arrastrar consigo agua, sales, polvo y partículas influenciando así la deposición de contaminantes, la colonización biológica y los ciclos de humedad y secado (Watt et al., 2009).

Las murallas de Cartagena se encuentran ubicadas en una zona costera, por lo que las partículas de arena son arrastradas a diversas velocidades colisionando con las rocas más bajas causando su erosión, eliminando juntas e incrementando su porosidad. En general, los primeros 50 cm de material pétreo desde la superficie del

suelo suelen estar mayormente afectados cuando se los compara con zonas más altas como se muestra en la figura 1-5 (Al-Agha, 2006; Barbosa et al., 2007).

Figura 1-5: Deterioro de zonas inferiores de material pétreo del Baluarte de Santa Catalina. Fuente: El autor, 2016.

Cuando las partículas que el viento arrastra son químicamente activas, como por ejemplo iones cloruro, el proceso de meteorización se hace aún más agresivo. Por tanto, se puede establecer que en los monumentos ubicados cerca del mar el proceso de deterioro es más acelerado que en aquellos que se hallan lejos de las costas.

1.2.1.3 Acción del agua

El agua juega un papel muy importante en el proceso de decaimiento de las rocas calcáreas puesto que las lluvias, humedad, aguas estancadas y las olas marinas ocasionan incrementos en el contenido de humedad que aceleran la aparición de especies biodeteriorantes. De hecho, el actuar sinérgicamente con otros factores como la temperatura y agentes tales como contaminantes ambientales causa deterioro severo (Watt et al., 2009).

El agua es un agente de deterioro de naturaleza física y química puesto que es capaz de ingresar a través de la red porosa de la roca en forma de vapor provocando la presencia de humedad (Borgia, Camaiti, Cerri, Fantazzini, & Piacenti, 2000) la cual se retiene ya sea por acción de sales disueltas (Cataldo et al., 2005; R. Z. Liu, Zhang, Zhang, & Shi, 2011; Maurício et al., 2005) o por la presencia de organismos en forma de biofilms (Flores, Lorenzo, & Gómez-Alarcón, 1997). Además, el agua actúa como solvente de sustancias derivadas de actividades antropogénicas (Tittarelli et al., 2008) las cuales son principales responsables del proceso de corrosión del material pétreo, y fungen como sustento de organismos vivos causantes de biodeterioro. Debe aclararse que el tamaño de poros del material pétreo conformante de monumentos históricos es un factor clave que determina el hecho de si el flujo capilar del agua en su interior será significativo o no (figura 1-6) (Borgia et al., 2000; Papida et al., 2000).

Figura 1-6: Ascenso capilar de aguas estancadas en contacto con la fachada del Baluarte de Santo Domingo, Cartagena. Fuente: El autor, 2016.

Por lo tanto, la estructura de la roca calcárea y sus poros son factores que determinan su susceptibilidad a la meteorización, en el sentido de que son estos los que acumulan contaminantes disueltos. En otras palabras, la cualidad de una roca

de ser resistente o no al intemperismo depende de qué tan porosa sea. Así, la estructura de los poros permite obtener información acerca del grado de degradación con gran precisión, como lo demuestra el trabajo de (Di Benedetto et al., 2015) en el que se consideraron los efectos producidos por la aplicación de un material consolidante como agente sellante de poros de rocas en monumentos de Italia con el fin de prolongar su durabilidad, encontrando que este tratamiento fue efectivo a la hora de evitar los efectos de la penetración de agua y la cristalización de sales, los cuales son factores clave en la ocurrencia de fenómenos que implican daños de mayor impacto como el biodeterioro cuyos mecanismos, y su interacción sinérgica serán expuestos con mayor detalle en secciones posteriores.

Una de las mayores amenazas que afrontan los materiales calcáreos de interés histórico, son los cambios cíclicos en sus contenidos de humedad, ya que produce sobrepresiones dadas por la cristalización/hidratación y recristalización de sales que pueden estar disueltas en el agua al interior de sus poros. Es más dañino un contenido bajo pero fluctuante de humedad que uno alto pero estable. De esta manera se puede establecer que en ausencia de agua y sus contaminantes disueltos, las reacciones químicas entre éstos y los componentes de la matriz calcárea serían prácticamente nulas debido a que los principales procesos de meteorización como los fenómenos de transporte en los que están involucradas las sales disueltas del agua (migración, cristalización y recristalización) no tomarían lugar. El agua genera también estrés mecánico (Pérez Bernal & Bello López, 2000), la expansión hídrica ocurre cuando las rocas de interés histórico, al tener una porosidad aumentada por efecto del intemperismo, se saturan de agua por capilaridad, lo que hace que éstas interactúen químicamente con sus componentes aumentando su volumen y disminuyendo su resistencia mecánica (Sebastián et al., 2008).

1.2.2 Mecanismos químicos

1.2.2.1 Tipos de contaminantes atmosféricos

En principio la atmósfera es una capa delgada de gas que se extiende por toda la tierra y se halla conformada principalmente de nitrógeno (78%) y oxígeno (21%) junto a otros gases como argón, neón, hidrógeno, helio, metano, criptón, xenón, ozono entre otros. La definición de contaminación atmosférica suele ser muy relativa, sin embargo, cuando se hace referencia a construcciones históricas se la puede definir como cualquier condición en la cual las sustancias químicas (denominadas contaminantes atmosféricos) poseen concentraciones mayores a las usuales, de tal manera que causan un efecto apreciable sobre sus materiales conformantes (Jain & Mishra, 1993). Los contaminantes atmosféricos pueden provenir de fuentes naturales o antropogénicas. Las primeras involucran erupciones de volcanes, rayos, procesos microbiológicos en el suelo por acción bacteriana y degradación de desechos orgánicos. Por su parte, los contaminantes provenientes de actividades antropogénicas están relacionados con la generación de energía, funciones domésticas y de transporte. Así, los contaminantes más representativos incluyen al dióxido de carbono, óxidos de azufre y nitrógeno, amoniaco, vapor de agua, ozono, hidrocarburos y metales pesados. La mayoría de los contaminantes provienen de ambos tipos de fuentes (Watt et al., 2009). Además, estos pueden ser primarios o secundarios dependiendo de si son emitidos directamente desde diferentes fuentes como son chimeneas industriales, emisiones domésticas y automotrices etc. o si se forman en la atmósfera por interacción y transformación química de los contaminantes primarios respectivamente. Por ejemplo, el dióxido de azufre (un contaminante primario) se convierte en la atmósfera en trióxido de azufre y, por reacción con agua forma ácido sulfúrico (contaminante secundario) (Naresh, Sundar, & Shukla, 2006; Watt et al., 2009).

1.2.2.2 Deposición húmeda y seca de contaminantes

El sol, el agua y el viento además de causar daños físicos en el material pétreo conformante de las murallas de Cartagena, sirven de medio para que los contaminantes químicos lo meteoricen a través de procesos de deposición seca y húmeda (Grossi & Murray, 1999).

Como se muestra en la figura 1-7, la deposición seca de contaminantes químicos se da como resultado de la transferencia de gases contaminantes y/o partículas incluyendo aerosoles de la atmósfera al monumento por acción del viento, esto es, sin intervención de hidrometeoros. Según (Marinoni et al., 2003) la deposición seca sobre superficies de roca calcárea de interés histórico suele darse en sitios donde la contaminación ambiental es alta, ya que en general los contaminantes provienen de fuentes cercanas (deposición a rango corto). La magnitud en la turbulencia del viento, uniformidad y humedad en la superficie receptora de la roca y la afinidad que ésta tiene por dichos contaminantes son los principales factores a tener en cuenta al momento de estudiar los efectos indeseables de la deposición seca.

Cuando los contaminantes que se depositan son de naturaleza gaseosa, su deposición se da a través de difusión molecular. El material particulado, cuyas dimensiones son menores a un micrón, se deposita por difusión browniana o turbulenta. Por su parte, las partículas aún más pequeñas se adhieren por medio de fuerzas de tipo Van der Waals incluso en superficies verticales. Generalmente aquellas que poseen más de 20 μm se depositan por sedimentación gravitacional (Pesava, Aksu, Toprak, Horvath, & Seidl, 1999). La deposición del material particulado conduce a la formación de costras negruzcas sobre la superficie de las construcciones históricas. Cuando estas capas absorben la radiación proveniente del sol reducen la cantidad de luz que la superficie por naturaleza debe reflejar provocando un efecto conocido como “ensuciamiento”.

Cabe anotar que el proceso de deposición depende mucho de las características de la superficie, la presencia de cargas en los contaminantes y su concentración.

La deposición húmeda de contaminantes ambientales se da por efecto de la incorporación de sustancias contaminantes disueltas en agua, esto es, a través de

gotas de rocío y más evidentemente a través del agua proveniente de las lluvias (Marinoni et al., 2003). En contraste a lo que ocurre en la deposición seca, los contaminantes que se incorporan a las gotas, usualmente se producen en fuentes distantes (A. E. Charola & Ware, 2002).

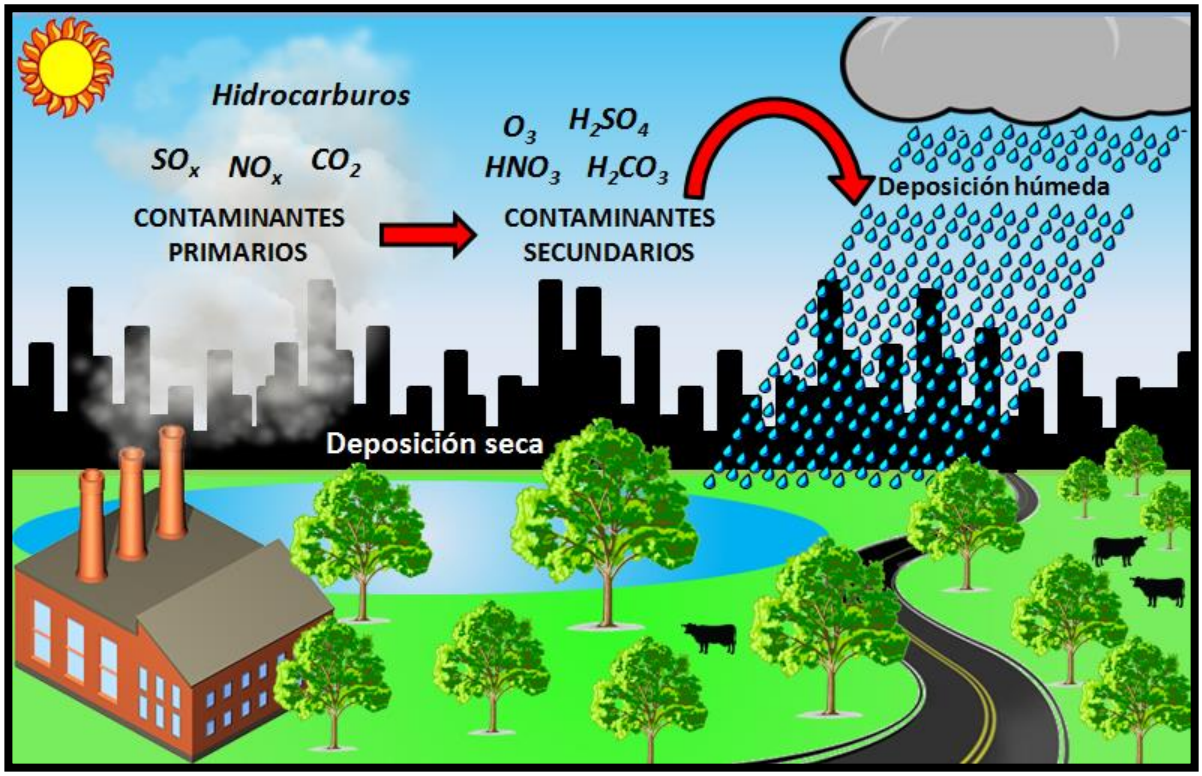


Figura 1-7: Vías principales de deposición de contaminantes. Fuente: El autor, 2015.

1.2.2.3 Acción de sales

Las sales son compuestos químicos que se producen de la reacción de componentes intrínsecos de la roca, principalmente carbonato de calcio, con contaminantes ambientales depositados por vía seca o húmeda. Ampliamente se ha demostrado que producen un considerable deterioro químico principalmente por sus efectos al interior de las rocas por lo que, en términos generales, se considera que son las mayores causantes de su meteorización (Al-Agha, 2006; Alves, Sequeira Braga, & Trancoso, 2000; Andriani & Walsh, 2007; Benavente, Martínez-

Martínez, Cueto, & García-del-Cura, 2007; Cardell, Benavente, & Rodríguez-Gordillo, 2008; Colston, Watt, & Munro, 2001; E. Doehne, 2002; Espinosa-Marzal & Scherer, 2010; R. Z. Liu et al., 2011; Pope, Meierding, & Paradise, 2002; Lourens A Rijniers, Pel, Huinink, & Kopinga, 2005; Zedef, Kocak, Doyen, Ozsen, & Kekec, 2007)(L A Rijniers, Huinink, Pel, & Kopinga, 2005).

Las sales que poseen iones de tipo sulfato, nitrato, potasio, sodio, magnesio y cloruro son más relevantes en el proceso de deterioro pétreo (Maurício et al., 2005), más aún cuando el monumento se halla en proximidades costeras (Al-Agha, 2006; Zedef et al., 2007).

(Ruedrich, Seidel, Rothert, & Siegesmund, 2007) han comprobado que el deterioro por acción de sales ocurre como consecuencia de su cristalización, la cual se concibe como el proceso mediante el cual el agua que las ha disuelto se evapora, depositándolas en estado sólido (Espinosa, Franke, & Deckelmann, 2008). Si esto ocurre al interior de los poros de la roca (criptoflorescencia) se generan sobrepresiones que causan agrietamientos desmoronamientos y pulverización del material pétreo (Al-Agha, 2006; Andriani & Walsh, 2007). Este fenómeno depende del grado de saturación de la sal y de la diferencia de energía que hay entre sus cristales y la pared del poro. Es de anotar que los efectos de la criptoflorescencia son menores en poros más grandes (Benavente, García del Cura, García-Guinea, Sánchez-Moral, & Ordóñez, 2004; Cardell et al., 2003; Flatt, 2002).

La figura 1-8 muestra el fenómeno de la criptoflorescencia, (1) en principio, la sal disuelta en agua entra en el sistema de poros por capilaridad. (2) A medida que el agua se evapora como producto de variaciones en la temperatura y la humedad hay una migración de las sales y una sobresaturación por lo que su concentración se ve aumentada. (3) Una vez la sal cristaliza ejerce presión dentro de los poros, causa ensanchamiento y agrietamiento de la matriz en su interior.

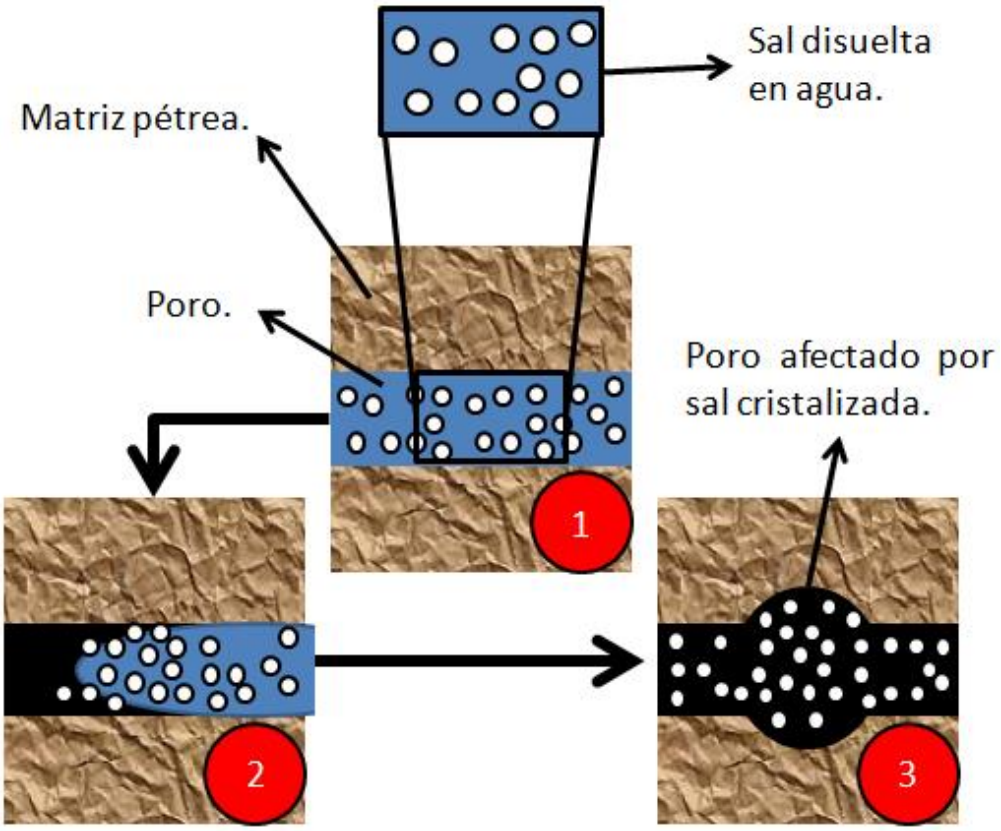


Figura 1-8: Criptoflorescencia por cristalización de sales. Fuente: El autor, 2015.

Por otro lado, cuando la evaporación se da en el exterior de la superficie del material pétreo afectado las sales cristalizadas forman una inofensiva pero poco estética deposición en la superficie llamada eflorescencia (Colston et al., 2001; Espinosa-Marzal & Scherer, 2010; Espinosa et al., 2008).

Si se comparan sus efectos, la criptoflorescencia es mucho más dañina que la eflorescencia (Benavente et al., 2007; Espinosa et al., 2008) y el hecho que se dé una sobre la otra depende de (1) el tipo de sal o mezcla de sales disueltas por sus reactividades (Andriani & Walsh, 2007), (2) humedad y temperatura por influir en la velocidad de evaporación, haciendo variar el microclima de la superficie afectada, (3) la estructura de los poros del material, teniéndose evidencia de que los poros más grandes (aproximadamente 1-10 μm) son afectados primero por la criptoflorescencia y una vez estos se hallan saturados el proceso, sigue con los

poros de menor tamaño de 0.01 a 0.1 μm (Andriani & Walsh, 2007; Benavente et al., 2007; Espinosa et al., 2008), (4) la tensión superficial y viscosidad de la solución salina (Ruiz-Agudo, Mees, Jacobs, & Rodriguez-Navarro, 2007).

La cinética también puede predecir la ocurrencia de un fenómeno sobre otro. Si asignamos a la velocidad de evaporación de agua de la superficie de la roca el valor (k_1) contra la velocidad de rehidratación (k_2). El valor de k_1 estará dado en función de la temperatura, humedad del aire y corrientes de aire locales, mientras que k_2 depende de las propiedades físicas de la piedra como radio de poros, viscosidad y longitud del camino que hay desde la fuente de la solución salina al sitio de la evaporación.

Si $k_2 \geq k_1$, ocurrirá eflorescencia puesto que la rehidratación asegura que solo habrá evaporación en la superficie, por lo que las sales cristalizarán solo en esta zona. Si, por otro lado, $k_2 < k_1$, la velocidad de migración de la solución a través del sistema de poros del material es tan baja como para permitirle a la superficie mantener un estado hidratado, en este caso habrá criptoflorescencia, ya que las zonas secas se desarrollan justo debajo de la superficie y el soluto se deposita dentro de la roca, en la frontera entre regiones húmedas y secas (Colston et al., 2001).

Cuando las sales solubles son móviles en suficiente agua (o vapor de agua) penetran en los poros por capilaridad y cualquier decrecimiento subsecuente de la humedad relativa o de la temperatura, hará que migren y se sobresaturen en la medida en que el agua se evapora. Las sales son susceptibles de hidratarse, por tanto, pueden hallarse en más de un estado de hidratación y en la conversión de un estado a otro hay un incremento en el volumen que la sal en cuestión ocupa. Esto provoca daños por sobrepresión y estrés mecánico dentro de los poros de las rocas (Scherer, 2004). El ejemplo más evidente de este fenómeno es el sulfato de sodio la cual es una de las sales que causan más deterioro por su capacidad de existir en forma anhidra thenardita (Na_2SO_4) o en su forma decahidratada mirabilita ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$), cuando la thenardita se convierte en mirabilita incrementa su volumen más de tres veces, sin embargo hay que tener en cuenta que estas conversiones no se dan espontáneamente sin haber primero una disolución y luego una recristalización

a la nueva forma hidratada (Eric Doehne & Price, 2010; Tsui, Flatt, & Scherer, 2003). En síntesis, el deterioro que las sales causan se produce por sus ciclos de disolución/migración/cristalización/disolución/hidratación/recristalización puesto que incrementan su concentración tanto en la superficie como dentro de la roca precipitándose. Cabe aclarar que el proceso de hidratación depende de la sal causante del deterioro en el sentido de que no todas son capaces de recristalizar en forma de hidratos.

La fuente más común y evidente de sales es el mar, a tal punto que cuando el monumento se halla cerca o incluso parcialmente sumergido en él, su deterioro es todavía mayor (Al-Agha, 2006; Andriani & Walsh, 2007; Maurício et al., 2005). Las especies iónicas son arrastradas por acción del régimen de vientos marinos, llegando al monumento en forma de espray formando la denominada niebla salina (Coussy, 2006). Se tomarán en consideración a los iones cloruro y bicarbonato por hallarse en mayor proporción en el agua de mar, en forma de cloruro de sodio $(NaCl)$ y al bicarbonato como producto dado de la reacción que se produce entre el primero y el carbonato de calcio $(CaCO_3)$ conformante de la roca. El mecanismo químico de deterioro por cloruro y en general por otro tipo de sales involucra dos pasos, el primero implica la disolución en agua de la sal soluble formando especies ácidas que son corrosivas incluso a concentraciones bajas y el segundo paso implica el ataque de dichos ácidos a la matriz de la piedra del monumento histórico. La siguiente ecuación ilustra de mejor manera este proceso.

$$CaCO_3 + 2Cl^-_{(ac)} \longrightarrow CaCl_2 + CO^{=}_{3(ac)} \qquad \text{(Ecuación 1-1)}$$

El cloruro puede presentarse de dos maneras, libre o enlazado, ambos actúan de formas distintas, bien sea por fijación, por absorción o por reacciones químicas, alcanzando concentraciones en la atmósfera entre 0.5 y 5 μg/m^3. Los cloruros libres se hallan disueltos por lo que causan efectos de cristalización/migración/recristalización que se han explicado. Los cloruros enlazados son aquellos que se hallan formando sales cálcicas y sódicas luego del proceso de evaporación del agua que las contuvo (Z. S. G. Silva & Simão, 2009).

1.2.2.4 Acción de gases de tipo (SO_x)

El deterioro en monumentos de importancia cultural como las murallas de Cartagena se ve dramáticamente acelerado por la acción de contaminantes como los óxidos de azufre SO_x. Los efectos dañinos que estos gases causan se conocen desde hace más de un siglo y ha habido un notable incremento en el interés por investigar sus mecanismos de corrosión ya que son, en gran proporción, liberados a la atmósfera por actividades antropogénicas tales como procesos industriales, quema de carbón y otros combustibles fósiles (Bede, 2000). Las erupciones volcánicas (la cual contribuye en más del 20% de las emisiones anuales de este contaminante) (Watt et al., 2009), niebla salina arrastrada desde el mar, y las lluvias ácidas son sus fuentes naturales más representativas (Slezakova et al., 2011).

La deposición de dióxido de azufre (SO_2) puede darse por vía seca o húmeda, la primera implica la adsorción sobre la piedra de este contaminante en su fase gaseosa, este proceso depende de factores ambientales y características de la superficie receptora como la concentración de SO_2, temperatura, contenido de humedad, turbulencia del régimen de vientos, presencia de catalizadores ambientales o superficiales y la morfología de la piedra como porosidad, área superficial y uniformidad (Bede, 2000). Por otro lado la deposición del dióxido de azufre por vía húmeda implica la disolución de este gas en agua lluvia lo que se conoce como “lluvia ácida” una vez que se deposita por esta vía sobre el material pétreo del monumento entonces interacciona químicamente con él corroyéndolo (Striegel et al., 2003).

El SO_2 tiene un poder corrosivo considerable dado que en presencia de agua y agentes oxidantes forman ácidos sulfúricos y sulfurosos que reaccionan directamente con el carbonato de calcio conformante de la superficie del material pétreo causando subflorescencias y eflorescencias que las deteriora gravemente (Massey, 1999). El trióxido de azufre (SO_3) es el contaminante más agresivo de piedras de interés histórico debido a que forma yeso $(CaSO_4 \cdot 2H_2O)$ a modo de costras en su superficie y éste, al ser unas cien veces más soluble $(0.21g/100cc)$ que el carbonato de calcio $(CaCO_3)$ $(0.0014\ g/cc)$ puede ser fácilmente solubilizado

por el agua de las lluvias provocando pérdida de material (A. E. Charola & Ware, 2002; E. Doehne, 2002; Sánchez, Romaní, & Alves, 2011). La formación de yeso implica aumentos en el volumen del material pétreo, su formación genera concentración de estrés mecánico dentro de la estructura de la roca causando separación y perdida de cohesión entre fragmentos de considerable tamaño. Estas pérdidas suelen darse en un rango comprendido entre 30 y 50% ocurriendo en gran proporción cuando las costras meteorizadas alcanzan cierto espesor y finalmente caen debido a que las superficies involucradas presentan alta porosidad y disgregación (Pérez Bernal & Bello, 2003). El yeso es responsable del fenómeno de expansión térmica diferencial en el sentido de que las zonas con mayor presencia de costras negras absorben más radiación solar en comparación con otras zonas. Además, induce la retención de agua por su cualidad de ser higroscópico.

El mecanismo químico que describe el proceso de corrosión por acción del dióxido de azufre se denomina sulfatación, si hay formación previa de sulfito de calcio (deposición seca) este reaccionará con carbonato de calcio y producirá yeso como se muestra en la siguiente serie de reacciones (Böke, Göktürk, Caner-Saltık, & Demirci, 1999):

$$H_2O + SO_{2(g)} \leftrightarrows SO_2 \cdot H_2O_{(ac)} \leftrightarrows H^+ + HSO_3^- \quad \text{(Ecuación 1-2)}$$

$$HSO_3^- \leftrightarrows H^+ + SO_3^{2-} \quad \text{(Ecuación 1-3)}$$

$$CaCO_{3(s)} + H^+ \longrightarrow Ca^{2+} + HCO_3^- \quad \text{(Ecuación 1-4)}$$

$$HCO_3^- + HSO_3^- \longrightarrow SO_3^{2-} + H_2CO_3 \quad \text{(Ecuación 1-5)}$$

$$SO_3^{2-} + Ca^{2+} + 0.5H_2O \leftrightarrows CaSO_3 \cdot 0.5H_2O \quad \text{(Ecuación 1-6)}$$

$$CaSO_3 \cdot 0.5H_2O + H^+ \longrightarrow Ca^{2+} + HSO_3^- \quad \text{(Ecuación 1-7)}$$

$$HSO_3^- + O_3 \longrightarrow H^+ + SO_4^{2-} + O_2 \quad \text{(Ecuación 1-8)}$$

$$HSO_3^- + 0.5O_2 \longrightarrow SO_4^{2-} + H^+ \quad \text{(Ecuación 1-9)}$$

$$SO_4^{2-} + Ca^{2+} + 2H_2O \leftrightarrows CaSO_4 \cdot 2H_2O \quad \text{(Ecuación 1-10)}$$

Inicialmente el $SO_{2(g)}$ que se halla adsorbido en la superficie del monumento, se disuelve en el agua presente en la humedad del ambiente, formando posteriormente un ion hidrogenosulfito (ecuación 1-2) este último tiene carácter ácido y se disocia

para formar la especie sulfito (ecuación 1-3), la cual se forma también por reacción entre los aniones bicarbonato, dados de la descomposición catalizada por ácidos del carbonato de calcio (ecuación 1-4) e hidrogenosulfito (ecuación 1-5). El sulfito reacciona, posteriormente, con los iones calcio formando sulfito de calcio hemihidratado (ecuación 1-6) que se disocia en medio ácido para dar nuevamente iones hidrogenosulfito (ecuación 1-7), que eventualmente pueden oxidarse bien sea por acción del oxígeno del ambiente o del ozono troposférico a iones sulfato, (ecuaciones 1-8 y 1-9) los cuales son principales responsables de la formación de sulfato de calcio dihidratado (yeso), por su reacción con los iones calcio (ecuación 1-10). La otra posibilidad es la absorción de dióxido de azufre en la lluvia ácida (deposición húmeda), aerosoles líquidos de la atmósfera o capas húmedas soportadas en la superficie de monumento, donde es oxidado para formar ácido sulfúrico que disuelve el carbonato de calcio para formar yeso según el mecanismo siguiente:

$$2SO_2 + O_2 \longrightarrow 2SO_3 \qquad \text{(Ecuación 1-11)}$$

$$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_{4(ac)} \qquad \text{(Ecuación 1-12)}$$

$$H_2SO_{4(ac)} \leftrightarrows 2H^+_{(ac)} + SO^{2-}_{4(ac)} \qquad \text{(Ecuación 1-13)}$$

$$CaCO_3 + H^+ \longrightarrow Ca^{2+} + HCO_3^- \qquad \text{(Ecuación 1-14)}$$

$$Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O \longrightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O \qquad \text{(Ecuación 1-15)}$$

En el primer paso el SO_2 se oxida a trióxido de azufre SO_3 (ecuación 1-11) cabe destacar que esta reacción se ve fuertemente afectada por la presencia en la atmósfera de oxígeno y por varios catalizadores arrastrados por contaminantes sólidos como materia carbonácea, polvos finos, etc. (Giavarini, Santarelli, Natalini, & Freddi, 2008). Posteriormente el SO_3reacciona con agua para dar ácido sulfúrico (ecuación 1-12), que disuelto en agua aporta iones hidrógeno (ecuación 1-13), los cuales disocian al carbonato de calcio conformante de la roca (ecuación 1-14), los iones calcio así derivados reaccionan entonces con iones sulfato formando yeso (ecuación 1-15).

Es interesante anotar que esta última reacción en la que se forma yeso por deposición húmeda sobre la superficie de la roca por el dióxido de azufre, por lo

general se detiene en un punto en el que la formación de $CaSO_4$forma una barrera protectora, sin embargo si hay presencia de cloruro de sodio $(NaCl)$, se dará un efecto sinérgico en el sentido de que el cloruro de sodio por su naturaleza higroscópica, es un retenedor de humedad y acelera la deposición húmeda del dióxido de azufre (Harris, 2001) formando más ácido sulfúrico disponible para reaccionar con el carbonato de calcio, a través del mecanismo de sulfatación sobre la superficie del material pétreo impidiendo así la formación de mencionada capa protectora de yeso contribuyendo a acelerar su corrosión. Por si fuera poco, el $NaCl$ contribuye a que el yeso se solubilice más rápidamente (Lubelli, van Hees, & Groot, 2004).

Los principales tipos de degradación en la superficie calcárea de los monumentos de piedra han sido referidos en la literatura en términos de áreas grises, blancas y negras. Las áreas blancas pueden encontrarse en superficies de monumentos expuestas a la influencia de las aguas de lluvia, lo cual causa un desprendimiento de material depositado como las sales y por lo tanto la erosión del material pétreo. Las áreas grises por su parte, están principalmente compuestas de yeso, son zonas típicamente secas; con una alteración prácticamente nula de la morfología de la roca. Estas áreas representan el paso inicial del ataque superficial, donde las partículas de los contaminantes implicados en este caso gases SO_x no interaccionan, por un tiempo suficiente para que la reacción química con los componentes químicos de la superficie del material pétreo sea completa. Las áreas negras, denominadas también “costras negras”, son incrustaciones heterogéneas y compactas presentes en superficies las cuales no se hallan en contacto directo con el agua de las lluvias. En estas áreas, hay una acumulación de las partículas de gases contaminantes presentes en la atmosfera. La costra negra está compuesta principalmente de yeso, y se identifica por sus cristales en forma de aguja que crecen en forma perpendicular a la superficie de la roca (Giavarini et al., 2008). El color negro de la costra depende en gran medida de la deposición seca de partículas carbonáceas que provienen de derivados del petróleo, minerales silíceos los cuales son componentes característicos del polvo del suelo, niebla marina, y compuestos

de metales pesados entre los que destacan $Fe, Ti, Pb, Mn, Cu, Cr, Zr$ y Ni. Se considera que estos compuestos alteran de una o de otra manera la formación de yeso sobre la superficie de la roca pero el mecanismo de estos procesos todavía no es claro (Böke et al., 1999)**.**

1.2.2.5 Acción de gases de tipo (NO_x)

Los óxidos de nitrógeno (NO_x)son muy variados en la naturaleza. Los principales son: trióxido de nitrógeno (NO_3), pentóxido de dinitrógeno (N_2O_5), óxido nitroso (N_2O), oxido nítrico (NO) y dióxido de nitrógeno (NO_2) (Watt et al., 2009). Naturalmente se producen en las erupciones volcánicas, como productos de degradación del suelo por acción de bacterias y por acción de rayos en tormentas eléctricas por mencionar algunos, mientras que sus fuentes antropogénicas se relacionan con el parque automotor y otras actividades de generación de energía que impliquen la quema de combustibles fósiles (A. E. Charola & Ware, 2002). Su concentración en el ambiente depende de la demanda en el ambiente de ozono (O_3) el cual actúa como un importante agente oxidante capaz de transformar una especie en otra (Massey, 1999). Así, los (NO_x) pueden ser oxidados para dar ácido nítrico y nitroso, los cuales causan decaimiento en las rocas calcáreas por depositarse y causar corrosión a través de vía seca y húmeda (Camaiti, Bugani, Bernardi, Morselli, & Matteini, 2007). El (NO_x) que más se libera a la atmosfera es el óxido nítrico (NO) que por ser un compuesto muy inestable suele oxidarse fácilmente a dióxido de nitrógeno (NO_2) (el cual es un precursor del ácido nítrico). Las reacciones que estos involucran se muestran en la siguiente serie denominada nitración.

$$2NO_{(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2NO_{2(g)} \qquad \text{(Ecuación 1-16)}$$

$$CaCO_{3(s)} + 3NO_{2(g)} \longrightarrow Ca(NO_3)_{2(ac)} + NO_{(g)} + CO_{2(g)} \qquad \text{(Ecuación 1-17)}$$

$$2NO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow HNO_{3(ac)} + HNO_{2(ac)} \qquad \text{(Ecuación 1-18)}$$

$$2NO_{2(g)} + O_{3(g)} \longrightarrow NO_{3(g)} + O_{2(g)} \qquad \text{(Ecuación 1-19)}$$

$$NO_{2(g)} + NO_{3(g)} \leftrightarrows N_2O_{5(g)} \qquad \text{(Ecuación 1-20)}$$

$$N_2O_{5(g)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow 2HNO_{3(ac)} \quad \text{(Ecuación 1-21)}$$

$$HNO_{3(ac)} + CaCO_{3(s)} \longrightarrow Ca(NO_3)_{2(ac)} + H_2O + CO_{2(g)} \quad \text{(Ecuación 1-22)}$$

$$CaCO_{3(s)} + 2NO_{2(g)} + {}^1/_2\, O_{2(g)} \longrightarrow Ca(NO_3)_2 + CO_{2(g)} \quad \text{(Ecuación 1-23)}$$

En el mecanismo químico de la nitración los gases (NO_x) interaccionan con agentes oxidantes como ozono y agua para dar los ácidos nítrico y nitroso $(HNO_{3(ac)} + HNO_{2(ac)})$ que posteriormente reaccionan con el carbonato de calcio $(CaCO_3)$ conformante del material calcáreo convirtiéndolo en nitrato $(Ca(NO_3)_2)$ y nitrito $(Ca(NO_2)_2)$ de calcio las cuales son sales muy higroscópicas (Kirkitsos & Sikiotis, 1996). Aunque son menos solubles que el cloruro de calcio y el yeso que se acaban de describir no son menos dañinas para el material calcáreo puesto que su posterior solubilización en agua lluvia produce perdidas irreversibles de material.

Tanto el dióxido de nitrógeno como el ozono han mostrado ser agentes oxidantes importantes en el mecanismo de sulfatación del material pétreo de monumentos de importancia cultural puesto que cataliza las reacciones de formación de ion sulfato (ecuaciones 1-8 y 1-9) (Grossi & Murray, 1999). Además, se ha demostrado que el NO_2 es capaz de provocar una adsorción más fuerte de dióxido de azufre sobre el material calcáreo (Bai, Thompson, & Martinez-Ramirez, 2006).

1.2.2.6 Acción oxidante del ozono(O_3)

Como se mostró en la figura 1-7 el ozono es un contaminante secundario debido a que no es emitido directamente a la atmosfera ni por acción natural o antropogénica, sino que se produce por la interacción de otros contaminantes como los (NO_x) los están presentes en el ambiente y cuyas reacciones son catalizadas por los rayos UV solares (Watt et al., 2009).

$$NO_2 + UV \longrightarrow NO + O\cdot \quad \text{(Ecuación 1-24)}$$

$$O\cdot + O_2 \longrightarrow O_3 \quad \text{(Ecuación 1-25)}$$

$$NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2 \quad \text{(Ecuación 1-26)}$$

La ruptura fotolítica del NO_2 (ecuación 1-24) libera radicales oxígeno los cuales reaccionan con oxígeno molecular produciendo ozono (ecuación 1-25), este puede

seguir reaccionando con otros agentes para dar otros óxidos (NO_x) (ecuación 1-26), además puede catalizar la formación de especies sulfato en el mecanismo de sulfatación (ecuación 1-8) dando en todas ellas oxígeno molecular como subproducto.

El ozono es un gas bastante reactivo y persistente, siendo el principal componente del smog fotoquímico que causa efectos indeseables sobre la salud de los seres humanos puesto que provoca enfermedades de tipo respiratorio además de ocasionar daños sobre construcciones (Grøntoft, 2002). Aunque hasta ahora no se tiene gran cantidad de información acerca de sus efectos sobre los materiales, se sabe que tiene una relación de tipo sinérgico con otros contaminantes y que sus efectos son frecuentemente irreversibles (Screpanti & De Marco, 2009). El ozono tiene un gran facilidad de oxidar iones sulfito (puesto a que es todavía más oxidante que el NO_2) por lo que suele generar sulfatos en condiciones tanto húmedas como secas (Massey, 1999), en otras palabras, el ozono tiene un efecto directo sobre la cinética de las reacciones de sulfatación, lo que implica que es capaz de acelerar la formación de indeseables costras de yeso.

1.2.2.7 Acción del dióxido de carbono (CO_2)

El dióxido de carbono (CO_2), interviene en el proceso de corrosión química de rocas calcáreas mediante las siguientes reacciones:

$$CO_2 + H_2O \leftrightharpoons H_2CO_{3(ac)} \qquad \text{(Ecuación 1-27)}$$

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 \leftrightharpoons Ca(HCO_3)_2 \qquad \text{(Ecuación 1-28)}$$

En este mecanismo conocido como carbonatación, hay primero una disolución en agua del dióxido de carbono, el cual se transforma en el ácido carbónico (ecuación 1-27), que luego reacciona químicamente con el carbonato de calcio produciendo el respectivo bicarbonato (ecuación 1-28), esta sal es una cien veces más soluble que el carbonato de calcio original (Harris, 2001; Johnson et al., 1996), por lo que tal y como ocurre con el yeso hay perdidas de material cuando las lluvias lo solubilizan.

En síntesis, la degradación de rocas calcáreas se da por interacción de su componente principal, el carbonato de calcio, con contaminantes atmosféricos como el CO_2, los SO_xy los NO_x tanto por deposición seca como por deposición húmeda. La lluvia acida ($pH \sim 5.6$) causa daños irreversibles sobre los monumentos toda vez que producen sales que generan pérdidas irreversibles de material por su cualidad de ser delicuescentes (absorben humedad del aire convirtiéndose en soluciones acuosas).

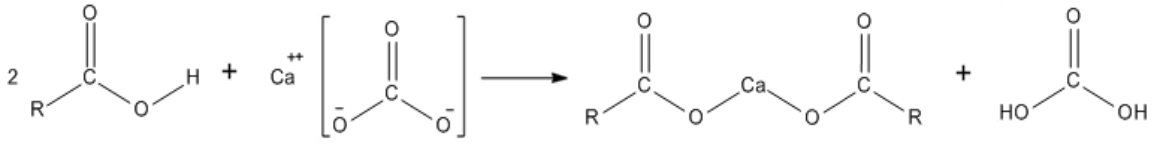
Los procesos de deterioro que se acaban de explicar dependen directamente de la dirección del viento, del régimen de precipitaciones, de la microestructura del material pétreo y de su geometría intrínseca (Bonazza et al., 2009). La interacción de la roca conformante de las edificaciones de interés histórico con los contaminantes atmosféricos $(SO_2/H_2SO_4, CO_2/H_2CO_3, y\ NO_x, HNO_3, HNO_2)$ producidos en gran proporción por actividades antropogénicas como procesos de combustión provoca la formación de costras en forma de dendritas en las cuales las partículas carbonáceas dadas, las esporas, el polen y el polvo están también integrados. De todos, el daño que ocasiona el SO_3 es el más agresivo por la formación de yeso (Marinoni et al., 2003; Massey, 1999; Watt et al., 2009).

1.2.2.8 Acción de contaminantes de naturaleza orgánica

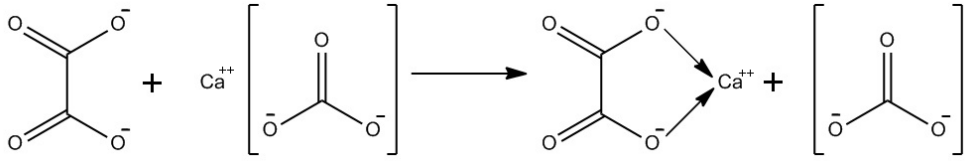
Ampliamente se ha aceptado que el deterioro de piedra de monumentos de importancia cultural, se debe a la interacción de esta con contaminantes atmosféricos (especialmente CO_2,NO_x y SO_x) los cuales tienen una mayor presencia en zonas industrializadas. Esta interacción se evidencia por la formación de una costra exterior de color negro (por formación de sales como yeso a través del mecanismo de sulfatación, además de la adhesión seca de partículas materiales) (Nadia Ghedini, Sabbioni, & Pantani, 2003; Grossi, Esbert, Díaz-Pache, & Alonso, 2003; McAlister, Smith, & Török, 2008; Orecchio, 2010).

Sin embargo, los contaminantes de naturaleza orgánica contribuyen también al deterioro de estas estructuras, siendo los principales, los PAHs (hidrocarburos

poliaromáticos) que resultan de la actividad de quema de biomasa y combustibles fósiles como carbón y petróleo. Su presencia sobre las costras negras de las rocas es compleja debido a la presencia de compuestos alquil-sustituidos, los hidrocarburos poliaromáticos más comúnmente encontrados poseen de dos a seis anillos aromáticos. Bonazza et al., 2007 encontraron que hay una relación directa entre la emisión de sustancias orgánicas producto de combustibles fósiles y la meteorización química y biológica de monumentos pétreos de importancia histórica tales como el complejo de Persépolis en la provincia de Fars en Irán. Sus análisis demostraron la presencia de compuestos orgánicos de cadena larga entre los que se incluyen el n-heptadecano, y los ésteres metílicos de los ácidos n-tetra, n-penta, n-hexa y n-octadecanoico entre muchos otros, ello les permitió concluir que este tipo de lípidos de cadena larga son propios de la actividad metabólica de organismos fototróficos como las cianobacterias. Así, material orgánico extraíble de costras negras consiste principalmente de hidrocarburos alifáticos en forma de n-alcanos (C_8 a C_{32}) y ácidos grasos en forma de metil ésteres de cadenas largas (C_4 a C_{30}), diterpenoides, esteranos y dialquil ftalatos cuando se habla de fuentes antropogénicas (N Ghedini, Gobbi, Sabbioni, & Zappia, 2000; C Saiz-Jimenez, 1997). El deterioro causado por contaminantes orgánicos procede en general como se muestra en la reacción 29, un ácido carboxílico reacciona con el carbonato de calcio de la superficie de la roca calcárea para producir la sal cálcica soluble correspondiente junto con ácido carbónico. En el caso en el que el ácido sea polifuncional se tendrá entonces una reacción de quelación (Sand, 1997) como se muestra en la reacción 30 para el caso de un ácido dicarboxílico como el oxálico:



$$2RCOOH + CaCO_3 \rightarrow Ca(RCOO)_2 + H_2CO_3 \qquad \text{(Ecuación 1-29)}$$



$$C_2O_4^{2-} + CaCO_3 \rightarrow CaC_2O_4 + CO_3^{2-}$$ (Ecuación 1-30)

A diferencia de otros contaminantes estudiados, los ácidos orgánicos tienen una fuente principalmente biológica, esto es, se producen por excreciones de microorganismos a través de sus metabolismos.

El ácido oxálico es un ácido dicarboxílico que puede coordinarse por dos sitios al calcio del carbonato de calcio del material pétreo desplazando al ión carbonato y formando la sal oxalato de calcio, un mecanismo similar siguen los ácidos polifuncionales como el cítrico, málico, succínico, y oxalacético. Generalmente, el efecto causado por el ácido oxálico en la disolución de las rocas y minerales se atribuye a la presencia de iones hidrógeno y a la formación de los ya mencionados complejos catiónicos de calcio los cuales producen una mayor susceptibilidad a la hidrólisis. El ácido oxálico puede ser formado además por la descomposición de algunos materiales orgánicos, como los polisacáridos y las proteínas bajo condiciones ácidas (Beyer et al., 1997).

Los ácidos monofuncionales como el glucónico, acético, glucurónico, y glioxílico también son excretados por los microorganismos y siguen un mecanismo distinto. El efecto de deterioro por ácidos orgánicos es comparable al de los ácidos inorgánicos. Los compuestos orgánicos que se han mencionado son los más representativos en cuanto a biodeterioro se refiere (Scheerer et al., 2009).

1.2.3 Mecanismos biológicos

1.2.3.1 Breve introducción al biodeterioro de rocas calcáreas

Los monumentos históricos de importancia cultural pueden ser deteriorados física o químicamente, dañándose estética y estructuralmente como ya se ha descrito. Sin embargo, existen agentes biológicos que causan un efecto no menos preocupante denominado biodeterioro (de Los Ríos & Ascaso, 2005).

El biodeterioro es el cambio indeseable en las propiedades de un material por la presencia y acción metabólica de organismos vivos (Warscheid & Braams, 2000). A pesar de que las rocas calcáreas suelen ser biológicamente inertes, altamente susceptibles a la radiación UV solar, a cambios de humedad y a la erosión que causa el viento, ensayos científicos han demostrado la presencia sobre su superficie de un grupo de organismos que se agrupan en sistemas complejos conocidos como biofilms (Ascaso, Del Cura, & De Los Ríos, 2004). Estos organismos se conocen como biodeteriorantes e incluyen principalmente hongos, bacterias, algas, protozoos y una variedad de pequeños animales y plantas (C. C. Gaylarde & Gaylarde, 2005).

El biodeterioro ha sido ampliamente documentado como un proceso de degradación que, en las rocas calcáreas, se inicia una vez ha avanzado considerablemente el deterioro químico que causan los contaminantes atmosféricos de naturaleza inorgánica y orgánica descritos en secciones anteriores, puesto que estas sustancias son fuentes directas de nutrientes que permiten que los organismos biodeteriorantes proliferen

Los principales factores que predisponen a la roca a sufrir los efectos indeseables del biodeterioro incluyen: constituyentes minerales, pH, salinidad, porosidad, color, forma y textura, además de agentes medioambientales como contenido de humedad, condiciones de luz solar, concentración de contaminantes ambientales, partículas, temperatura, cercanía a costas, régimen de vientos y de lluvias (R. Kumar & Kumar, 1999). En otras palabras, el establecimiento de organismos potencialmente biodeteriorantes depende de los requerimientos ecológicos y

fisiológicos que pudiera ofrecerle la roca calcárea. Tales requerimientos dan sentido a la propiedad conocida como *biorreceptividad*, la cual se define como la capacidad que tiene un material determinado de ser colonizado por uno o varios grupos de organismos vivos. Este concepto implica una relación ecológica cercana entre la roca y el organismo colonizante. (Guillitte, 1995) define tres tipos fundamentales de bioreceptividad, “la primaria o intrínseca” es la susceptibilidad inicial que tienen las rocas de sufrir colonización biológica, “biorreceptividad secundaria” se refiere a la capacidad de las rocas meteorizadas de ser colonizadas y “biorreceptividad terciaria” es relativa a las rocas sometidas a procesos de restauración. Sin embargo, se debe tener en cuenta que en algunos casos un tipo específico de bioreceptividad de un material dado no depende totalmente de las propiedades intrínsecas del material, sino que esta propiedad puede verse afectada por la presencia en el sustrato calcáreo de sustancias depositadas del exterior como polvo y partículas que se depositan sobre el material pétreo. En tal caso se suele usar el término bioreceptividad extrínseca, la cual es aquella que depende directamente de los depósitos exógenos que se adhieren sobre el material (E. Charola & Salvadori, 2011; Guillitte, 1995; Miller et al., 2012; Warscheid & Braams, 2000).

De una manera general, todos los organismos vivos pueden ser clasificados como autótrofos o heterótrofos teniendo en cuenta su requerimiento nutricional. Para todos los organismos autótrofos los constituyentes inorgánicos representarán sustancias potencialmente nutritivas, lo que incrementará su velocidad de crecimiento. Por otro lado, los organismos heterótrofos prosperan solamente cuando hay presencia de materia orgánica en la superficie (Nienow, 2009). Así, para los organismos biodeteriorantes, se tendrán entonces organismos fotoautótrofos o fotolitótrofos, los cuales usan la luz solar como fuente de energía y al dióxido de carbono como su fuente principal de carbono, quimioautótrofos o quimiolitótrofos son aquellos, que usan sustratos de naturaleza inorgánica como fuente de energía y dióxido de carbono como fuente principal de carbono, fotoheterótrofos o fotoorganótrofos usan luz solar como fuente de energía (son fotosintéticos) que no pueden convertir dióxido de carbono en carbono orgánico, sino que más bien utilizan

sustratos orgánicos y quimioheterótrofos o quimioorganótrofos que usan compuestos de naturaleza orgánica como fuente de carbono y energía (C Crispim & Gaylarde, 2005; Tomaselli, Lamenti, Bosco, & Tiano, 2000). La mayoría de los organismos sin importar su clasificación como autótrofos o heterótrofos muestran una marcada tendencia a preferir superficies con altos contenidos de humedad.

Los organismos biodeteriorantes pueden ser superficiales o endolíticos, estos últimos a su vez se dividen en chasmoendolíticos y criptoendolíticos de acuerdo con el hecho de si establecidos dentro de la roca colonizan sus fisuras o sus poros respectivamente (Casanova Municchia, Percario, & Caneva, 2014; DiRuggiero et al., 2013; Walker & Pace, 2007).

Los organismos endolíticos son considerablemente perjudiciales y agresivos en comparación con los superficiales, puesto que proliferan en el interior de las rocas siendo capaces de sobrevivir a condiciones extremas de temperatura, radiación UV y desecación dadas en el medio externo (C. Gaylarde, Gaylarde, & Neilan, 2012).

Las principales actividades relacionadas con organismos biodeteriorantes a las que se atribuyen los indeseables efectos del biodeterioro se resumen a continuación:

Tabla 1-2: Principales efectos de organismos que causan biodeterioro en rocas.

Tipo de afectación	Proceso
Estética	Cambio de color de la superficie Producción del limos
Biogeofísica	Formación de biofilms Crecimiento/movimiento a través de la roca Generación de grietas e incremento en la porosidad
Biogeoquímica	Excreción de ácidos orgánicos/inorgánicos Ataque enzimático de nutrientes Quelación de minerales Migración de minerales

Fuente: (May, 2003).

1.2.3.2 Descripción de los principales organismos causantes de biodeterioro

El proceso de biodeterioro de rocas calcáreas de importancia cultural e histórica es complejo e involucra a colonizantes primarios como bacterias (C. Urzì, Lisi, Criseo, & Pernice, 1991), cianobacterias (C Crispim & Gaylarde, 2005), hongos (Ljaljevic & Vukojevic, 2009) y a colonizantes secundarios como algas (Tomaselli et al., 2000), líquenes (Jie Chen, Blume, & Beyer, 2000; Garcia-Rowe & Saiz-Jimenez, 1991; Seaward, 2004), musgos y plantas superiores (Lisci, Monte, & Pacini, 2003). Estos microorganismos son capaces de secretar sustancias tales como enzimas depolimerasas y ácidos orgánicos durante sus procesos metabólicos. Estas comunidades de microorganismos varían en composición de acuerdo con las condiciones climáticas, naturaleza del sustrato y exposición al aire de la superficie de la roca (Gómez-Bolea et al., 2012). A continuación, se describirá cómo interaccionan químicamente las sustancias excretadas por los principales organismos causantes de biodeterioro con el carbonato de calcio como principal componente químico de las rocas calcáreas.

1.2.3.3 Algas

Las algas son un grupo diverso de organismos fotoautotróficos eucarióticos unicelulares o multicelulares de diversas formas que contienen pigmentos como clorofila, carotenoides y xantofilas. Algunas algas son capaces de sobrevivir de forma heterotrófica cuando sea necesario. Dos especies de algas, las clorofitas y bacilariofitas han sido mayormente aisladas de monumentos de roca calcárea en regiones tropicales.

Las condiciones más importantes para el establecimiento de algas en este material son, humedad, calor, luz y sustratos de naturaleza inorgánica particularmente calcio y magnesio. Muchas algas muestran una sensibilidad aumentada al pH de la superficie prefiriendo las ácidas aunque este no siempre es un factor limitante de su crecimiento (R. Kumar & Kumar, 1999).

Basados en su relación con el sustrato, las algas pueden ser divididas en dos grupos, algas epifiticas las cuales crecen en la superficie expuesta del sustrato. Y las algas endoliticas los cuales colonizan en cavidades o fisuras estructurales ya formadas (R. Kumar & Kumar, 1999).

El biodeterioro de rocas calcáreas relacionado con algas se evidencia en la pérdida de valor estético del monumento toda vez que las algas forman una pátina de variable extensión, grosor, consistencia y color. Tales pátinas suelen ser verdes, grises o negras. Sin embargo, en lugares poco expuestos a la intemperie tienen una tonalidad variable de colores como verde, amarillo, naranja, violeta y rojo. Las algas causan deterioro primeramente por manchado en las superficies pétreas. El manchado generalmente resulta de los diferentes pigmentos coloreados de las algas.

Aunque sean inofensivas hasta cierto punto, las algas de forma indirecta crean las condiciones necesarias para el establecimiento de líquenes, plantas superiores, musgos, entre otros.

Las algas también causan biodeterioro bioquímico. Producen metabolitos de naturaleza predominantemente orgánica al igual que los hongos. Tales ácidos disuelven activamente los constituyentes de la roca o incrementan su solubilidad en agua y estimulan la migración de sales en su matriz causando eflorescencias en su superficie. Las algas secretan otras sustancias más complejas como proteínas las cuales actúan como agentes quelantes y contribuyen a la disolución de la roca y azúcares que causan la aparición de bacterias heterotróficas epifiticas. Así, el crecimiento de algas produce, junto con el efecto de disolución del agua la formación de microcavidades en la roca (R. Kumar & Kumar, 1999).

1.2.3.4 Bacterias

Las bacterias son un grupo de organismos colonizantes unicelulares procarióticos de varias formas (esféricos, espirales y cilíndricos). Pueden ser móviles o inmóviles e incluyen especies tanto autotróficas como heterotróficas. Teniendo en cuenta que

sus necesidades nutricionales y ecológicas son poco complejas se desarrollan y prosperan sobre roca calcárea de importancia cultural y otros objetos expuestos a la intemperie especialmente cuando el contenido de humedad de los mismos es alto. La formación de costras negras, pátinas marrones, y exfoliación son las principales evidencias de la presencia de bacterias en monumentos calcáreos.

Hay cuatro principales tipos de bacterias que se ha identificado como principales causantes de biodeterioro tales como: oxidantes de sulfuro, nitrificantes, cianobacterias y actinomicetos.

- **Actinomicetos**

Los actinomicetos son un grupo de bacterias en su mayoría aeróbicos, heterótrofos que en un principio fueron considerados hongos microscópicos dado que solían exhibir pequeños micelios o hifas ramificados durante la mayoría o todas las fases de su ciclo de vida. Suelen ocurrir ampliamente junto con hongos, algas y bacterias fijadoras de nitrógeno en ambientes caracterizados por la presencia de rangos de temperatura comprendidos entre 10 y $30°C$, humedad constante relativamente alta $(90 - 100\%)$ y la presencia de materia orgánica (R. Kumar & Kumar, 1999).

Los actinomicetos pertenecientes al género streptomyces, son los más comunes y principales causantes de biodeterioro físico de rocas calcáreas a través de penetraciones similares a las que ocasionan los hongos; además excretan una variada gama de enzimas y ciertos pigmentos oscuros capaces de hidrolizar y solubilizar la matriz superficial pétrea de los monumentos además de producir un velo de color blanquecino a modo de eflorescencia (Watt et al., 2009). Experimentos de laboratorio han demostrado su capacidad de usar nitritos y nitratos para reducir sulfatos, además se ha evidenciado su capacidad de secretar ácidos como oxálico y cítrico como productos directos de sus actividades metabólicas los cuales solubilizan el material pétreo conformante de los monumentos históricos y además funcionan como agentes quelantes de calcio. La ocurrencia de actinomicetos se da en la mayoría de los casos junto con hongos, algas y bacterias nitrificantes sin

embargo, más allá de su capacidad para liberar sustancias químicas ácidas corrosivas, su acción biodeteriorante más evidente es la penetración de sus filamentos a través de la superficie producto de su tendencia a comportarse como colonizantes endolíticos (Scheerer et al., 2009).

- **Cianobacterias**

Las cianobacterias son organismos procarióticos, fotosintéticos, gram negativos inmóviles y altamente colonizantes que ocurren en formas tanto cocoides como filamentosas. De todos los microorganismos biodeteriorantes mencionados en este trabajo, las cianobacterias ocupan casi la totalidad de la biomasa disponible (Cézar Crispim, Gaylarde, & Gaylarde, 2004) Son junto con las algas, los primeros colonizantes de rocas calcáreas (dada su naturaleza fotoautotrófica y su nula necesidad de materia orgánica para establecerse) y, junto a los líquenes, son los organismos biodeteriorantes más resistentes (Scheerer et al., 2009). Se caracterizan por hallarse recubiertas por una funda pigmentada que puede estar compuesta de clorofila, carotenoides, xantofilas, ficocianinas y ficoeritrinas que les imparten múltiples colores tales como dorado, amarillo, marrón, rojo, verde esmeralda, azul oscuro y violeta, causando biodeterioro estético del monumento. Además, dicho recubrimiento pigmentado les permite resistir condiciones extremas de exposición a la luz UV, y les confiere la capacidad de absorber humedad de manera rápida y liberarla de forma muy lenta lo que les permite sobrevivir en ambientes extremadamente secos además de fijar nitrógeno (C. A. Crispim et al., 2006).

El biodeterioro de rocas calcáreas causado por cianobacterias se debe a su tendencia a formar biofilms endolíticos que causan una sobrepresión al interior de las fisuras preexistentes en las mismas como resultado de la absorción de humedad, la precipitación de oxalatos y carbonatos alrededor de sus células. El incremento en el tamaño de dichas fisuras permite el ingreso de polvo, polen, hongos, granos y pequeños animales como ácaros (C Crispim & Gaylarde, 2005).

Las cianobacterias epilíticas (superficiales) por su parte crean un microambiente donde el proceso de respiración y fotosíntesis produce sustancias ácidas como subproductos, los cuales causan solubilización del material calcáreo provocando posteriormente perdidas de material y eflorescencias (Gómez-Bolea et al., 2012).

De acuerdo con (Dembitsky & Srebnik, 2002)las cianobacterias son las principales causantes del deterioro químico de rocas calcáreas puesto que liberan ácidos grasos de cadena larga y otros compuestos de naturaleza orgánica tales como el heptadecano, el 8-heptadequeno, el 5-heptadeceno, el ester metílico del ácido 4,8,12-trimetiltridecanoico, el ester metílico del ácido 12-metitetradecanoico entre otros los cuales sirven como fuente de nutrientes que pueden ser asimilados por otros organismos heterótrofos que colonizan las rocas como los hongos que se estudiaran en la sección 1.2.3.5.

- **Bacterias nitrificantes**

Las bacterias quimiolitoautotróficas obtienen su alimento de la oxidación de sustancias inorgánicas reducidas. Usan dióxido de carbono como fuente principal de carbono.

Las bacterias nitrificantes, se encuentran comúnmente en superficies deterioradas de material pétreo, las especies más comunes son las Nitrosomonas, nitrosococos y nitrosospiras. El régimen de precipitaciones es responsable de la deposición sobre la superficie de monumentos de iones amonio y nitrito disueltos, los cuales provienen de fuentes tales como fertilizantes, estiércol de aves, vehículos, suelos entre otras. Estas bacterias son entonces, responsables de oxidar el amonio de acuerdo con el siguiente mecanismo en dos pasos denominado nitrificación (Mansch & Bock, 1998):

$$NH_4^+ + \frac{3}{2}O_2 \longrightarrow 2H^+ + NO_2^- + H_2O \qquad \text{(Ecuación 1-31)}$$

El primer paso del proceso de nitrificación implica la oxidación de iones amonio por parte de bacterias nitrificantes quimioautotróficas como las nitrosomonas y los

nitrosovibrios, luego, los nitritos producidos en la ecuación 1-31 son oxidados a trióxido de nitrógeno así:

$$NO_2^- + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow NO_3 \qquad \text{(Ecuación 1-32)}$$

En este segundo paso, la oxidación de nitritos se da por la intervención de bacterias oxidantes de nitritos tales como nitrobacters, nitrosococos y nitrosospiras.

La reacción de nitrificación general es entonces:

$$NH_4^+ + 2O_2 \longrightarrow NO_3 + 2H^+ + H_2O \qquad \text{(Ecuación 1-33)}$$

El trióxido de nitrógeno así formado sigue la secuencia de reacciones dada en la nitración para producir ácido nítrico que luego de reaccionar con carbonato de calcio produce finalmente nitrato de calcio el cual es más soluble que el carbonato de calcio y por tanto puede ser fácilmente retirado de la superficie por acción de la lluvia causando pérdidas de material además de eflorescencias poco atractivas estéticamente (Warscheid & Braams, 2000).

El principal efecto indeseable que causan las bacterias nitrificantes es el cambio en las propiedades de la roca la cual se hace más porosa, polvorienta, con tonalidades amarillas dada la formación de óxidos de hierro (Watt et al., 2009).

- **Bacterias oxidantes de azufre**

Las bacterias oxidantes de azufre de las cuales las *Thiobacillus sp* son las más comunes representantes son organismos quimiolitotróficos, que obtienen energía de la oxidación a ácido sulfúrico de azufre elemental o reducido principalmente H_2S, SO_3^{2-}, en presencia de especies nitrogenadas como NH_3, y NO_2^-(Warscheid & Braams, 2000). Como se expuso en secciones anteriores, el ácido sulfúrico puede reaccionar con el carbonato de calcio para dar sulfato de calcio (yeso), el cual es más soluble en agua que el carbonato de la roca de origen por lo que al igual que como ocurre con las bacterias nitrificantes se da un desprendimiento en la superficie de la misma toda vez que esta sal se disuelve en agua proveniente del régimen de lluvias (Scheerer et al., 2009). Además, el yeso formado en la superficie forma una costra negruzca que modifica estéticamente la superficie de las rocas conformantes

de los monumentos. Los sulfatos producidos por las bacterias oxidantes de azufre pueden ingresar a los poros de las rocas y recristalizarse, lo que produce sobrepresiones que la deterioran irreversiblemente (Fernandes, 2006).

1.2.3.5 Hongos

Los hongos son un conjunto de organismos quimioheterótrofos que se caracterizan por poseer hifas filamentosas unicelulares o pluricelulares. Se distinguen de otros agentes biodeteriorantes como las bacterias por la ausencia en ellos de clorofila y por lo tanto son incapaces de producir su propio alimento a través de la luz solar. Suelen clasificarse en filamentosos como hifomicetos y coelomycetos además de microcoloniales como hongos meristemáticos los cuales son similares a las levaduras negras. Los hongos meristemáticos son metabólicamente activos en condiciones extremas de desecación, radiación UV y estrés osmótico, lo que les confiere la capacidad de sobrevivir en rocas expuestas a la intemperie. Por su parte, los hongos filamentosos como los hifomicetos prefieren climas más fríos como los que se suelen dar en zonas nórdicas de Europa, aunque eso no les impide colonizar también rocas ubicadas en zonas subtropicales.

Aunque varias especies de hongos han sido aisladas de rocas meteorizadas, especialmente en zonas tropicales, el hecho de ser heterótrofos limita su capacidad de prosperar en rocas calcáreas, incluso si la humedad microclimática es alta, además, la naturaleza inorgánica del material pétreo en principio no favorece en nada el crecimiento de estos organismos, a menos que exista una fuente de sustratos de naturaleza orgánica que permita su establecimiento, crecimiento y proliferación. Los desechos dejados por algas y bacterias (como las células muertas dejadas por estos organismos), hojas de plantas y heces de animales como aves, son fuentes principales de este tipo de sustratos (R. Kumar & Kumar, 1999).

El biodeterioro fúngico puede ser mecánico y químico. En el primer caso se produce una penetración endolítica de sus hifas a través de la superficie de la roca debido a

que no necesitan la luz solar para sobrevivir, debilitando la estructura de los monumentos por la aparición de grietas y fisuras.

El biodeterioro físico proporciona las condiciones para hacer al material pétreo más susceptible a otros factores de biodeterioro particularmente bioquímicos, los cuales se fundamentan en procesos de naturaleza asimilatoria (uso de matriz calcárea como fuente directa de nutrientes) así como procesos de naturaleza desasimilatoria, en donde los organismos, en este caso los hongos, excretan metabolitos y otras sustancias que reaccionan químicamente con la superficie del monumento. Se ha podido determinar de manera experimental que el daño que producen los hongos sobre rocas de interés cultural es principalmente químico, dado que son capaces de producir ácidos orgánicos tales como el glucónico, cítrico, oxálico y fumárico (que siguen reacciones de quelación de calcio como la de la ecuación 1-30). De los ácidos mencionados el glucónico es el más comúnmente excretado por hongos, además de otros que se liberan en menor medida tales como el ácido málico, succínico e itacónico (De la Torre & Gomez-alarcon, 1994).

Los hongos son capaces de producir pigmentos a base de melanina lo cual produce decoloramiento de la superficie de la roca calcárea. La melanina hallada en las paredes celulares de los hongos los protege del ataque químico por lo que difícilmente pueden ser eliminados a través de procesos antimicóticos (Mansch & Bock, 1998; Sterflinger, 2010).

Por otro lado, otro efecto no menos preocupante del biodeterioro causado por hongos tiene que ver con las sales orgánicas de calcio resultantes de la reacción entre el carbonato de calcio con ácido oxálico liberado por los mismos como son, la whewellita (oxalato de calcio monohidratado) y la wheddelita (oxalato de calcio dihidratado) las cuales producen eflorescencias en las superficies de los monumentos pétreos causando una costra poco atractiva estéticamente.

1.2.3.6 Líquenes

Los líquenes son un grupo de organismos compuestos por una relación simbiótica entre organismos como cianobacterias o algas (fotoautótrofos) y hongos (quimioheterótrofos). Juntos constituyen una estructura macroscópica simple llamada talo (Ascasoa, Wierzchosb, & Castelloa, 1998). Los talos liquénicos suelen crecer donde las algas y los hongos por si solos no podrían sobrevivir, esta es la razón por la cual los líquenes son capaces de colonizar una gran variedad de sustratos tales como madera, suelos, materiales vítreos y en el caso que nos concierne a rocas. El pH de las rocas que son colonizadas por los líquenes determinan su naturaleza, así, en rocas de naturaleza calcárea se desarrollan especies afines al calcio dado que su pH es alcalino. Los líquenes pueden ser de diversas formas dependiendo de los organismos simbióticos que los conformen, los más comunes son los talos crustáceos, foliosos, fruticulosos y endolíticos (Allsopp et al., 2004; Hale, 1980). Los talos crustáceos son aquellos que se adhieren e inclusive penetran fuertemente a la roca calcárea formando una íntima asociación con ésta por lo que son muy difíciles de erradicar, tanto, que se necesitaría remover la superficie externa de la roca para poder hacerlo de manera efectiva. Los talos foliosos son menos agresivos que los crustáceos, adhiriéndose a la roca a través de estructuras a modo de “anclas” conocidas como rizoides los cuales pueden penetrar hasta distancias de 0.5 mm por lo que pueden ser removidos de manera relativamente sencilla de la superficie pétrea de importancia cultural (de los Ríos et al., 2009). Por su parte los líquenes fruticulosos se adhieren a través de rizoides en forma de botón, ésta última forma de talo liquénico es más fácil de remover en comparación con los descritos en el sentido que no se requiere ser muy invasivo para hacerlo puesto que su adhesión a las rocas calcáreas es prácticamente superficial. Por último, los talos liquénicos endolíticos ocurren de forma exclusiva en rocas de naturaleza calcárea, se caracterizan por hallarse inmersos completamente en éstas lo que imposibilita casi totalmente su distinción debido también a que son de color blanco. Generalmente son evidenciados cuando se están reproduciendo ya que del talo emergen cuerpos a modo de frutos dejando atrás pequeños orificios.

Cabe resaltar que, al ser una relación simbiótica, los hongos se establecerán toda vez que se efectúe primeramente la colonización de organismos fotolitoautótrofos como las ya mencionadas algas y cianobacterias, ya que ellas se agrupan primeramente en biofilms ricos en biomasa y sustratos de naturaleza tanto orgánica (puesto que éstos son los nutrientes que favorecen la ocurrencia de hongos) como inorgánica. De este modo, los líquenes son uno de los primeros colonizantes que biodeterioran monumentos de roca calcárea, además, dada su gran resistencia a la desecación, a las temperaturas extremas y a su eficiencia en la acumulación de nutrientes ocurren en una diversa variedad de hábitats incluyendo aquellas que normalmente serían hostiles para otras formas de vida. Es por ello que usualmente se los considera como son los organismos biodeteriorantes más agresivos (R. Kumar & Kumar, 1999).

Los líquenes pueden ser epifiticos o endolíticos dependiendo de si se establecen sobre o dentro de la superficie de la roca calcárea respectivamente. Así, la mayor degradación biofísica que los talos causan se da por la penetración en los poros, fisuras y grietas preexistentes de las rocas calcáreas más específicamente los crustáceos.

Los líquenes liberan ácido oxálico el cual está íntimamente relacionado con el deterioro de rocas calcáreas a través del mecanismo mostrado en la sección 1.2.2.8.De hecho, en comparación con otros tipos de rocas, las calcáreas sufren una meteorización más severa por acción de los líquenes toda vez que estos causan la disolución de la calcita en oxalato de calcio (Jie Chen et al., 2000).

De acuerdo con (Jones & Wilson, 1985) los líquenes liberan ácidos orgánicos simples como el cítrico y el glucónico, los cuales deterioran la roca por medio de reacciones de tipo ácido y por formación de quelatos metálicos (reacción 30).

1.2.3.7 Plantas superiores

Las plantas superiores son organismos fotoautotrófos que obtienen energía de la luz solar y dióxido de carbono de la atmósfera como fuente directa de carbono. En

contraste con los organismos fotoheterótrofos, las plantas superiores no necesitan materia orgánica para establecerse en la superficie de las rocas calcáreas de monumentos históricos (Warscheid & Braams, 2000). Cuentan con tejidos especializados y órganos tales como raíces, tallo y hojas, lo que las diferencia en complejidad de otros agentes biodeteriorantes mencionados.

Pueden clasificarse como pteridofitas o espermatofitas sobre la base de la presencia o ausencia de semillas. Las espermatofitas pueden clasificarse a su vez en gimnospermas y angiospermas de acuerdo con la presencia o ausencia de flores sobre las cuales se asientan los órganos reproductores.

El crecimiento de plantas sobre la superficie de monumentos de importancia cultural depende del material del que se ha construido; su estado de conservación; la humedad y el clima, además, las plantas superiores requieren las condiciones óptimas que otorgan la presencia del complejo ecosistema que conforman las algas, bacterias, hongos, líquenes e inclusive los desechos de pequeños animales para su establecimiento (Scheerer et al., 2009). Las plantas generalmente se toman más de 10 años en colonizar una estructura (Lisci et al., 2003). En este proceso de colonización, hay siempre plantas primitivas que causan daños menores como las plantas anuales y las perennes y que suelen ser desplazadas por plantas cuya penetración en la matriz de las rocas calcáreas es más agresiva, como por ejemplo árboles y pequeños arbustos cuyas raíces producen daños, colapsos estructurales y daños irreversibles. El mecanismo de biodeterioro de rocas calcáreas por acción de las plantas es complejo y consiste de alteraciones tanto biofísicas como químicas. Las primeras implican la penetración de raíces, lo que genera sobrepresión al interior de las rocas y al debilitamiento de su estructura dado que se pierde la cohesión entre rocas. En general, las plantas superiores solamente prosperan en grietas, fisuras y macroporos preexistentes en la superficie pétrea (Allsopp et al., 2004).

Por su parte, el biodeterioro químico de rocas calcáreas de importancia histórica implica la disolución de carbonato de calcio por la liberación de exudados de

naturaleza ácida como aminoácidos, carbohidratos, ácido oxálico, tartárico, cítrico y carbónico.

Las plantas superiores también ocasionan la alteración de las condiciones microclimáticas de las rocas ocasionando una retención prolongada de humedad lo cual favorece el crecimiento de microorganismos. Además, en zonas de alta contaminación atmosférica el ataque por agentes de naturaleza ácida puede ser más dramático en superficies húmedas. Sin embargo, un cambio en las condiciones microclimáticas no necesariamente es dañino para el monumento y, en cambio, puede ser un factor protector de futuras alteraciones dañinas en las rocas. Por ejemplo, un recubrimiento de hojas de plantas sobre la superficie puede contribuir a la reducción de la evaporación de la humedad lo que conlleva a la reducción de los impactos dañinos que producen los procesos de cristalización de sales (Mansch & Bock, 1998).

La figura 1-9 muestra en (a) a una semilla de musgo que se deposita sobre una grieta o fisura preexistente en la superficie rocosa, el musgo crece (b) y con el paso del tiempo el viento va depositando alrededor del musgo una capa de polvo y partículas (c). Se genera un sustrato denominado humus cuando el musgo muere (d). Se depositan semillas de plantas sobre el humus (e) y la planta germina (f) crece (g) y florece (h). El musgo no daña el humus en el que se asientan las plantas superiores sin embargo las raíces de las mismas penetran la matriz calcárea del monumento fracturándolo. En ese sentido, la figura 1-10 da cuenta de la ocurrencia de esta sucesión de eventos que ha permitido el establecimiento de plantas superiores cuyas raíces afectan la fachada externa del Baluarte de Santiago.

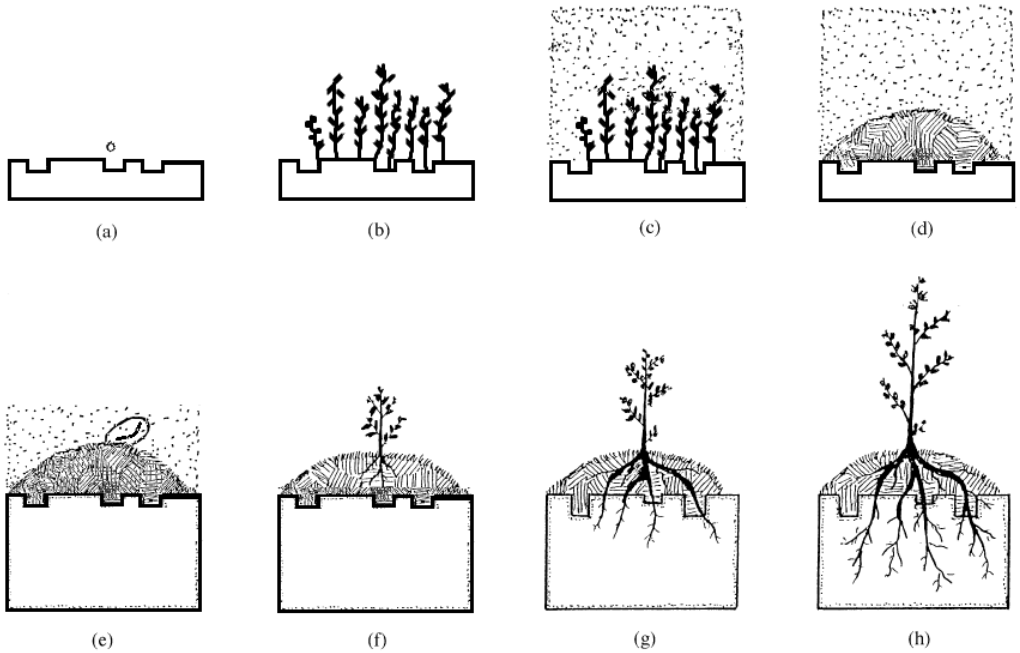


Figura 1-9: Sucesión de eventos en el biodeterioro de rocas calcáreas causadas por plantas superiores. Fuente: (Lisci et al., 2003).

Figura 1-10: Establecimiento de plantas superiores en la fachada externa del Baluarte de Santiago-Cartagena. Fuente: El autor, 2017.

En resumidas cuentas, la actividad vital de las especies biodeteriorantes causa daños irreversibles sobre las rocas calcáreas como las que componen a las murallas de Cartagena, algunos de los cuales se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 1-3: Principales daños causados por especies biodeteriorantes en rocas.

Tipo de daño	Actividad relacionada	Organismos involucrados
Decoloramiento	Presencia de células pigmentadas	Algas, cianobacterias y hongos
Retención de agua	Colonización invasiva	Todos
Estimulación del crecimiento de organismos heterotróficos y superiores	Presencia de células muertas y productos metabólicos	Algas y cianobacterias
Disgregación del material	Penetración de raíces por crecimiento al interior de la matriz de la roca	Hongos, actinomicetos, cianobacterias, algas y líquenes
Formación de patinas	Oxidación de cationes translocados	Cianobacterias, hongos y bacterias oxidantes de hierro y manganeso
Corrosión	Producción de ácidos	Hongos, cianobacterias, líquenes y bacterias
Debilitamiento y disolución de la estructura	Movilización y quelación de iones	Todos
Disolución alcalina	Asimilación de iones hidrógeno	Algas y cianobacterias
Disolución de silicatos	Liberación de polisacáridos y polioles como el glicerol	Todos

Fuente:(Allsopp et al., 2004).

1.3 Determinación del grado de deterioro del material pétreo

Fitzner & Heinrichs, 2001 desarrollaron un criterio para determinar el grado de deterioro de construcciones pétreas el cual se basa en las etapas que se muestran en la siguiente figura:

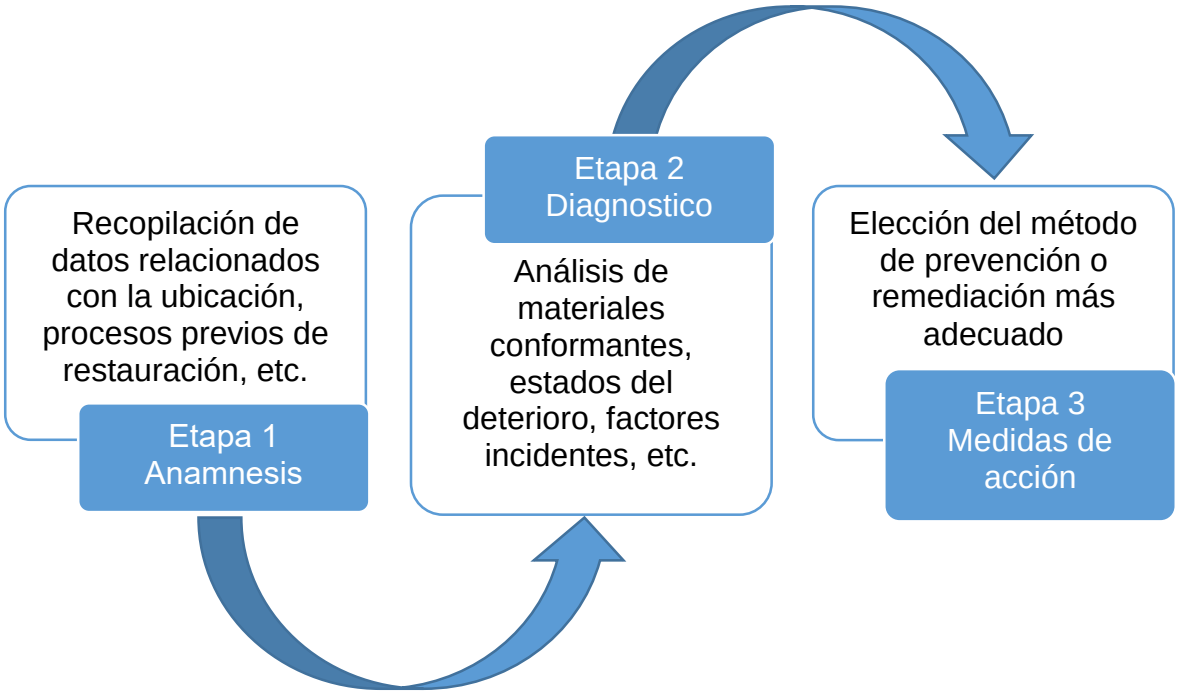


Figura 1-11: Serie de etapas según el criterio de Fitzner para diagnosticar el grado de deterioro de un monumento pétreo. Fuente: (Fitzner & Heinrichs, 2001).

Las principales ventajas que presenta este método es que es no destructivo, aplicable a monumentos construidos en diversos tipos de rocas y reproducible, por lo que ha sido ampliamente aceptado por la comunidad científica relacionada con la conservación. A continuación, se describen las tres etapas ilustradas en la figura 1-11.

1.3.1 Anamnesis

La anamnesis se usa para adquirir, compilar y evaluar toda la información disponible acerca de la historia y el estado actual del monumento pétreo. Esta etapa se subdivide en tres aspectos fundamentales a saber: localización e identificación del monumento, recopilación histórica y estudio de caso ambiental. Los datos recogidos en la anamnesis son fundamentales en la comprensión de las características y la historia de la construcción y se relacionan a continuación:

- Localización e identificación del monumento.

Se recopilan datos relacionados con el bien patrimonial tales como su nombre, tipo, autoridad responsable de su mantenimiento, dimensiones, posición geográfica, características del medio circundante etc.

Recopilación histórica.

Se recopilan datos relacionados con la historia de la construcción, técnicas usadas, composición arquitectónica, elementos artísticos, tipo y origen de los materiales conformantes, importancia cultural e histórica del monumento.

Estudio de caso ambiental.

Se recopilan datos relacionados con la utilización en el transcurso del tiempo, intervenciones previas, trabajos de restauración, impactos causados por los mecanismos descritos en la sección 1.2 etc.

1.3.2 Diagnostico

Esta etapa está relacionada con el análisis, cuantificación, interpretación y clasificación del deterioro de las rocas considerando los mecanismos de meteorización y biodeterioro estudiados, del mismo modo se tienen en cuenta las características del monumento y el tipo de rocas del que se encuentran construidos por lo que no se puede concebir el diagnostico sin haber ejecutado la etapa previa de anamnesis.

Los objetivos fundamentales de esta etapa son: caracterizar los materiales rocosos; caracterizar y cuantificar las alteraciones de la roca y detectar de manera temprana daños no visibles.

De acuerdo con Camuffo et al., 1997 el deterioro de las rocas puede ser estudiado según la dimensión de los daños que causa, la tabla 1-4 muestra esta clasificación en nanoescala (<mm), microescala (mm a cm), mesoescala (cm a m) y macroescala (afectaciones a fachadas).

Tabla 1-4: Escalas de deterioro pétreo.

Escalas		Parámetros	Ciencias involucradas
Deterioro no visible (degradación)	Nanoescala < mm	Cambios en las propiedades de la roca, composición, textura, porosidad, resistencia mecánica.	Química Física Microbiología Ciencia de los materiales
Deterioro visible (decaimiento)	Microescala mm a cm	Pérdidas de masa Cambios micromorfológicos Decoloramiento	
	Mesoescala (cm a m)	Cambios relacionados con la meteorización y biodeterioro	
	Macroescala (Fachadas completas)	Cambios relacionados con la estabilidad estructural y la apariencia estética	Arquitectura Ingeniería estructural

Fuente: (Camuffo et al., 1997; Fitzner, 2002).

Existe una serie de parámetros y métodos apropiados para evaluar los daños asociados con el deterioro de las rocas en cada una de estas escalas. En este punto es clave la colaboración interdisciplinaria de químicos, físicos, geólogos,

microbiólogos, arquitectos, ingenieros civiles y de materiales, historiadores entre otros para lograr una visión amplia y precisa del estado de deterioro de la construcción.

El diagnóstico se clasifica en tres aspectos fundamentales:

- Investigación in situ

Incluye el muestreo y evaluación de las características de deterioro superficial como presencia de fisuras, eflorescencias, plantas y otras especies biodeteriorantes. Su fin es proveer información del deterioro de rocas en el rango de la micro a la mesoescala como se ilustra:

Figura 1-12: Evidencia de daños del Baluarte de Santo Domingo- Cartagena, a nivel de la mesoescala. Fuente: El autor, 2014.

- Análisis de laboratorio

Estudio detallado de las propiedades físicas, químicas y mecánicas de los materiales conformantes. Provee información del deterioro en el rango de la nano a la microescala.

Los principales análisis de laboratorio que se aplican para caracterizar el grado de deterioro de las rocas de monumentos históricos se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 1-5: Análisis de laboratorio aplicables para determinar el deterioro pétreo.

Parámetros	Procesos analíticos
Características visuales	Microscopia estereoscópica, mediciones colorimétricas
Composición mineral	Análisis petrográficos Difracción de rayos X
Composición geoquímica	Microscopia electrónica de barrido acoplada a análisis por energía dispersiva de rayos X Fluorescencia de rayos X Espectrometría de absorción atómica Espectroscopia infrarroja
Microtextura	Microscopia electrónica de barrido. Microtomografía. Medidas ultrasónicas. Medidas ópticas láser.
Propiedades de los poros	Porosimetría por inyección de mercurio. Procesos de adsorción de gases. Método BET. Aplicación de norma UNE-EN-1936:2007.
Propiedades hídricas	Determinación de cambios de masa por inmersión en agua. Aplicación de normas como UNE-EN 13755:2008
Propiedades mecánicas	Procedimientos de medición de resistencia tales como la norma NTC 220.
Propiedades térmicas	Análisis termogravimétricos.

Fuente: (Fitzner, 2002).

- Pruebas de simulación

Incluye pruebas de exposición a la intemperie, simulaciones de ambientes marinos entre otros procedimientos que se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 1-6: Principales pruebas de simulación de deterioro de rocas.

Tipo de prueba de simulación	Parámetro de prueba	Criterio de evaluación
Simulación de meteorización física		
Pruebas de variación de temperatura	Gradientes de temperatura	Inspección visual de cambios de masa y de estructura superficial
Pruebas de cristalización de sales	Aplicación de normas técnicas de cristalización como la UNE-EN-12370-1999 y la UNE-EN 14147:2004	
Pruebas de heladicidad	Aplicación de normas como la UNE-EN 12371:2011	
Simulación de meteorización química		
Prueba de influencia de la contaminación del aire	Aplicación de normas como la UNE-EN 13919:2003	Inspección de cambios de masa
Prueba de resistencia a la luz	Ciclos de exposición a radiación UV de determinada intensidad y longitud de onda	Inspección visual
Simulación de biodeterioro		
Pruebas de biorreceptividad	Condiciones climáticas, asociación de organismos	Inspección visual de biofilms
Simulaciones combinadas de meteorización física, química y biológica		
Test adaptados		
Combinación de pruebas	Concentración de sales, periodos de saturación, gradientes de temperatura, neblina, viento, irradiación.	Inspección visual de cambios de masa y de estructura superficial
Exposición a la intemperie		
Test en diferentes ambientes	Ambiente natural	Inspección visual de cambios de estructura superficial

Fuente: (Fitzner, 2002; El autor, 2016).

Aunque es prácticamente imposible llevar a cabo la simulación de todos los efectos que intervienen en la meteorización de las rocas y su sinergia, la correlación existente entre estos y los resultados experimentales permite identificar y caracterizar los factores predominantes y los procesos que controlan la extensión de los daños causados sobre los monumentos. Así, las simulaciones de meteorización representan una herramienta importante en la investigación de estos procesos, de hecho, son cruciales en la determinación de la efectividad de un tratamiento o método de intervención cuya potencial aplicación se esté evaluando.
Por su parte, las pruebas de exposición al medio ambiente se llevan a cabo con el fin de comprender y evaluar la incidencia de los contaminantes ambientales sobre la integridad del material pétreo, lo que permite elucidar las etapas tempranas de meteorización del material.

1.3.3 Medidas de acción

Una vez se ha llevado a cabo el diagnóstico del estado del deterioro del material pétreo que conforma la construcción patrimonial, se debe decidir cuál es el método de intervención más adecuado para prevenir o remediar los efectos indeseables relacionados con él.
La siguiente tabla resume las principales medidas de acción que se pueden tomar cuando se ha caracterizado el grado de deterioro del material pétreo de una construcción patrimonial, los cuales, se estudian en detalle en la siguiente sección.

Tabla 1-7: Principales métodos de intervención de rocas.

Tipo	Método
Prevención	Protección superficial con recubrimientos Aplicación de repelentes de agua (hidrofobación) Limpieza periódica y remoción de especies biodeteriorantes
Remediación	Consolidación Tratamiento con biocidas Reemplazo de rocas y reparación de juntas

Fuente: (Eric Doehne & Price, 2010; Fitzner & Heinrichs, 2001; R. Kumar & Kumar, 1999).

1.4 Métodos de prevención y remediación de meteorización y biodeterioro

Ahora que ya es clara la relación sinérgica que hay entre la meteorización química y el biodeterioro y que se describió la serie de pasos que se deben llevar a cabo para caracterizar el grado de deterioro de rocas calcáreas del monumento con el fin de elegir el tipo de intervención más adecuado, se estudia ahora la clasificación de estos procesos en métodos de remediación y de prevención cuyo único fín es el de evitar los daños mostrados en las tablas 1-3 y 1-4.

Según (May, 2003) intervenir una construcción patrimonial sin el conocimiento de estos mecanismos químicos y biológicos conduce a la aceleración de sus indeseables efectos.

Es por lo anterior que usualmente se consideran tres factores al momento de estudiar los métodos de prevención o remediación de la meteorización y biodeterioro de rocas calcáreas de importancia histórica: el organismo biodeteriorante, el medio ambiente y la superficie del material, en el sentido de que cualquier intervención que se haga sobre alguno de ellos tiene una incidencia directa sobre su biorreceptividad (R. Kumar & Kumar, 1999).

(Scheerer et al., 2009) consideran que hay cuatro vías de control del crecimiento de especies biodeteriorantes sobre las rocas de importancia cultural: (1) control indirecto por alteración de las condiciones medioambientales; (2) remoción mecánica de especies biodeteriorantes; (3) aplicación de sustancias químicas (biocidas); (4) métodos de erradicación física.

Por su parte (R. Kumar & Kumar, 1999; Tiano, 2002) clasifican los métodos de intervención de monumentos patrimoniales en métodos de prevención (indirectos) y métodos de remediación (directos), los cuales se analizan a continuación:

1.4.1 Métodos de remediación

Los métodos de remediación, o métodos directos, se aplican sobre las rocas que presentan niveles de deterioro moderado o avanzado, por lo que su objetivo es intervenir para evitar su avance, reforzar el material y protegerlo contra la

recolonización de especies biodeteriorantes. A continuación, se definen las aplicaciones de los principales métodos de remediación del deterioro y biodeterioro de rocas calizas de monumentos históricos.

1.4.1.1 Consolidación

La consolidación es un proceso a través del cual se hace penetrar un líquido (consolidante) dentro de la matriz de rocas deterioradas con el fin de reducir su porosidad. De acuerdo con Ferreira Pinto & Delgado Rodrigues, 2012 los tratamientos de consolidación mejoran la cohesión y, por tanto, la resistencia mecánica de estos materiales.

La efectividad de este método puede medirse a través de la evaluación de la variación de parámetros tales como: resistencia a la compresión, módulo de elasticidad y velocidad de ultrasonido, además, el consolidante debe tener una viscosidad baja y preferiblemente debe reaccionar con los componentes de la roca con el fin de generar un producto sólido que no tenga la posibilidad de evaporarse ni ser expulsado fuera de la matriz pétrea (Eric Doehne & Price, 2010).

Los consolidantes pueden ser aplicados a través de rociado, cepillado, capilaridad entre otras.

Las principales sustancias usadas como consolidantes de material pétreo incluyen polímeros como resinas y acrílicos, compuestos inorgánicos como el hidróxido de bario y orgánicos como epóxidos y alcoxisilanos (Wheeler, 2005) entre los que se incluyen al metiltrimetiloxisilano (MTMOS) y al tetraetil ortosilicato (TEOS) (Ludovico-Marques & Chastre, 2014).

Pinto & Rodrigues, 2008 establecen que este método es bastante riesgoso debido a que es irreversible y a que existe la posibilidad de que cause efectos no deseados tales como la pérdida de material que se supone iba a ser preservado, por tanto, consideran que antes de aplicarlo se deben tener claros factores como las propiedades intrínsecas de piedra, su estado de conservación, las formas y mecanismos de meteorización y los factores ambientales, en otras palabras, para

aplicar métodos como la consolidación es crucial haber llevado a cabo la anamnesis de la construcción.

1.4.1.2 Tratamiento con biocidas

C. C. Gaylarde & Morton, 1999 definen a los biocidas como sustancias químicas que son tóxicas especialmente para los organismos biodeteriorantes e impiden su posterior reaparecimiento. Idealmente deben ser sustancias inofensivas para la roca, esto es, no deben reaccionar químicamente con ella y mucho menos alterar su apariencia física, tampoco deben ser descompuestos por la radiación UV o disueltos en agua de lluvias antes de ejecutar su función, por ultimo su toxicidad debe ser baja o incluso casi nula para quienes lo aplican y para el medio ambiente. De acuerdo con (Tretiach, Bertuzzi, & Candotto Carniel, 2012) Los biocidas actúan a diferentes niveles celulares, siendo especialmente dañinos para las membranas celulares, enzimas, aparatos fotosintéticos de los agentes biodeteriorantes.

Los principales incluyen sustancias como alcoholes, aldehídos, ácidos orgánicos, ésteres, fenoles y sus derivados, compuestos halogenados, sustancias organometálicas, oxidantes, enzimas etc. La tabla 1-8 muestra una serie de biocidas de amplio uso, su estructura química, sus organismos blanco y su aplicación.

Los biocidas han mostrado ser efectivos en la eliminación de algas, líquenes, plantas superiores, musgos entre otros. Sin embargo, la eficiencia de un biocida en la erradicación de un agente biodeteriorante específico depende de varias condiciones entre otras, la temperatura, el régimen de lluvias, pH, relación entre concentración y actividad.

Los biocidas que ofrecen un amplio rango de organismos blanco y alta persistencia son los más efectivos.

Tabla 1-8: Estructuras químicas de algunos biocidas usados ampliamente en el control de organismos biodeteriorantes.

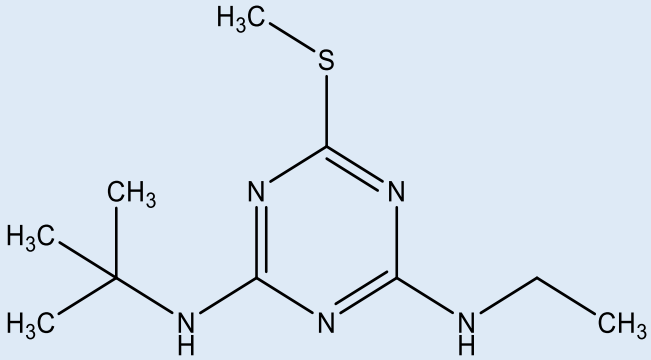
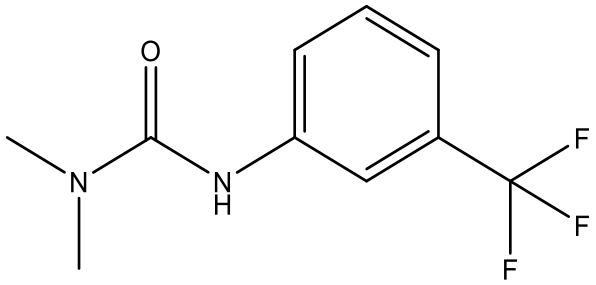
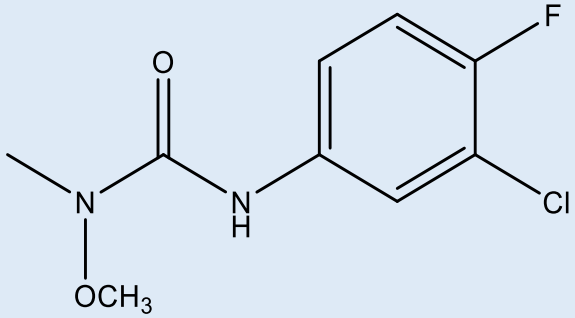
Nombre del compuesto	Estructura química	Método de aplicación	Organismos blanco
2-terbutilamina-4-etilamina-6-metil-S-triazina (Terbutrin®)		Cepillado	Algas y líquenes
3-(3-trifluorometilfenil) 1,1-dimetil urea (solución acuosa al 3%) (Fluometuron®)		Cepillado cada 60-90 días	Algas, líquenes y musgos
3-(4-Bromo, 3-clorofenil) 1-metoxi-1 metil urea (Clorobromuron®)		Cepillado	Algas y líquenes

Tabla 1-8 (continuación)

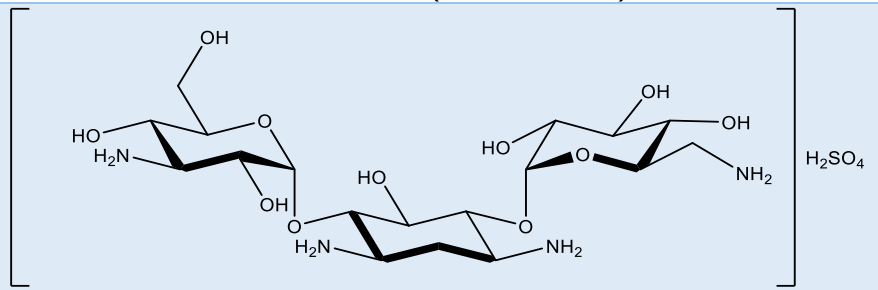
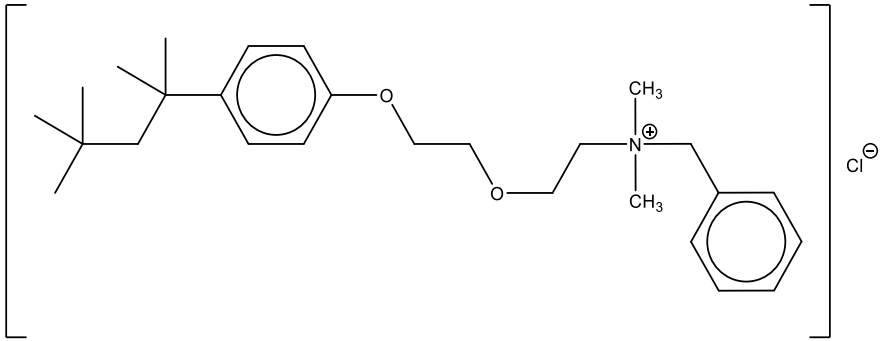
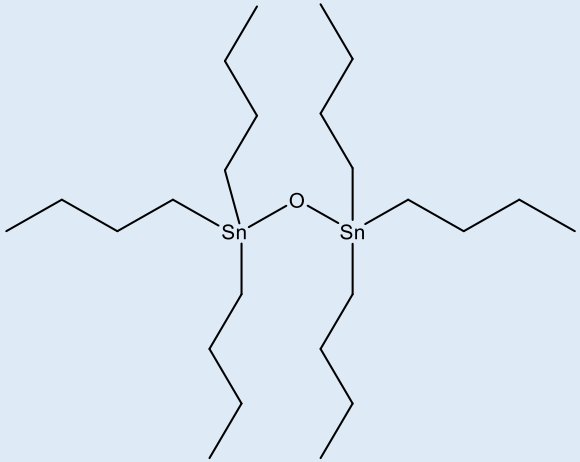
Kanamycin monosulfato (Kanamycin Sigma-Aldrich®)		Rociado o Cepillado	Bacterias
Cloruro de diisobutil fenoxi etoxi etil dimetil bencil amonio (Hyamine 1622®)		Cepillado	Algas
Óxido de tetrabutil estaño (TBTO) Solución al acuosa al 1% (Thaltox®)		Cepillado	Líquenes

Tabla 1-8 (continuación)

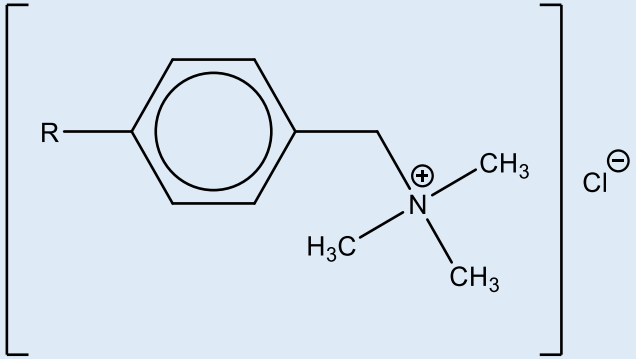
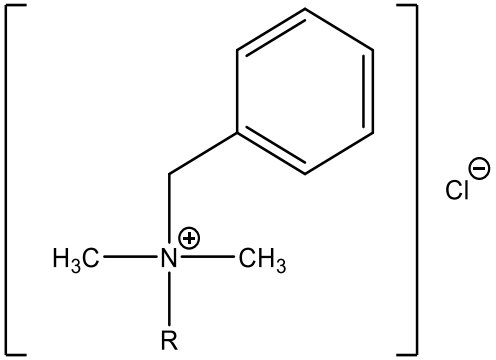
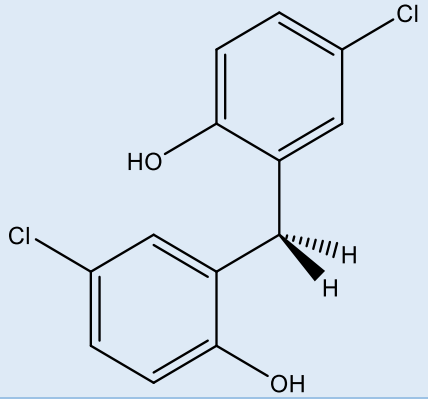
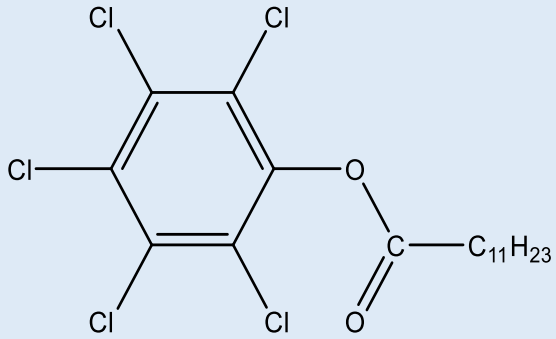
Cloruro de Alquil bencil trimetil amonio (solución al 1%) (Gloquat C®)		Rociado a baja presión	Líquenes, musgos y algas
Cloruro de Alquil bencil dimetil amonio (Hyamine 3500®)		Rociado	Bacterias, hongos, algas y líquenes
5,5'-dicloro2,2'-dihidroxi difenilmetano (Solución del 1-4%) (Diclorophen®)		Cepillado	Algas, líquenes y musgos

Tabla 1-8 (continuación)

Pentaclorofenil laurato (Mystox®)		Rociado	Algas, líquenes y musgos

Fuente: (R. Kumar & Kumar, 1999).

Por todos estos indeseables efectos adversos, investigaciones como la de (Sasso et al., 2016) se centran en el desarrollo de nuevas sustancias biocidas que sean más amigables con el medio ambiente como por ejemplo los glicoalcaloides extraídos de bayas de la especie *Solanum Nigrum,* los cuales muestran ser efectivos contra organismos fototróficos blanco, sin embargo aclaran que la aplicación de sustancias eco-amigables produce un incremento en la biorreceptividad terciaria de las rocas toda vez que pueden ser asimiladas como sustratos alimenticios de especies biodeteriorantes que pudieran aparecer una vez se han degradado estas sustancias químicas.

1.4.1.3 Reemplazo de rocas deterioradas

El reemplazo por rocas frescas es un proceso que se lleva a cabo cuando el grado de meteorización de rocas deterioradas es tal que no es posible intervenir para recuperar su integridad o cuando el material se ha desprendido completamente del monumento como se ilustra:

Figura 1-13: Reemplazo por roca fresca de sillares desprendidos del Baluarte de Santo Domingo, Cartagena. Fuente: El autor, 2014, 2016.

1.4.2 Métodos de prevención

Los métodos de prevención, también llamados métodos indirectos, incluyen todas aquellas actividades encaminadas a inhibir el biodeterioro a través de la modificación de condiciones medioambientales o de las propiedades de la superficie de la roca con el fin de hacer que esta sea incapaz de sustentar vida, por lo tanto, son más efectivos a largo plazo que los métodos de remediación. A continuación, se definen las aplicaciones de los principales métodos de prevención del deterioro y biodeterioro de rocas calizas de monumentos históricos.

1.4.2.1 Limpieza periódica del polvo, suciedad, semillas y esporas adheridas

Las sustancias nutritivas para los principales agentes biodeteriorantes tales como polvo, depósitos de sustancias orgánicas e inorgánicas, deposiciones de aves, polen y esporas pueden ser removidas de la superficie de las rocas conformantes de los monumentos pétreos a través de un procedimiento de limpieza externa. La limpieza ha mostrado ser efectiva en el control del establecimiento inicial de líquenes, hongos, algas y plantas superiores toda vez que las semillas que las hacen germinar son eliminadas, sin embargo, el hecho de que no elimine eficazmente los organismos endolíticos limita considerablemente su utilidad (R. Kumar & Kumar, 1999), por lo que suelen aplicarse recubrimientos sirvan como repelentes de agua (Tiano, 2002).

1.4.2.2 Remoción de organismos biodeteriorantes

La remoción de organismos biológicos tales como líquenes, algas ha sido usada de manera tradicional sobre otros métodos toda vez que no deja residuos de ninguna sustancia sobre la superficie de la roca. Este método solo involucra la remoción biológica a mano o con herramientas tales como cepillos de cerdas suaves, espátulas, escarbadores, azadas, hoces y escalpelos como los que han sido llevados a cabo por (Samudio, 2011).

1.4.2.3 Aplicación de repelentes de agua

Los polímeros sintéticos y las resinas han sido usadas como recubrimientos y consolidantes de materiales pétreos en ambientes tropicales, su principal utilidad radica en la baja retención de humedad que estos proveen lo cual tiene una consecuencia directa en el crecimiento y proliferación de los microorganismos biodeteriorantes. Tales compuestos incluyen organosilanos, siliconas, acrílicos, epóxidos, acetatos de polivinilo entre otros.

La figura 1-14 muestra la cúpula del templo del pocito ubicado en Ciudad de México, la cual presenta deterioro por acción del agua, por lo que actualmente se encuentra recubierta con un recubrimiento hecho de lona que además la protege de las deposiciones de palomas.

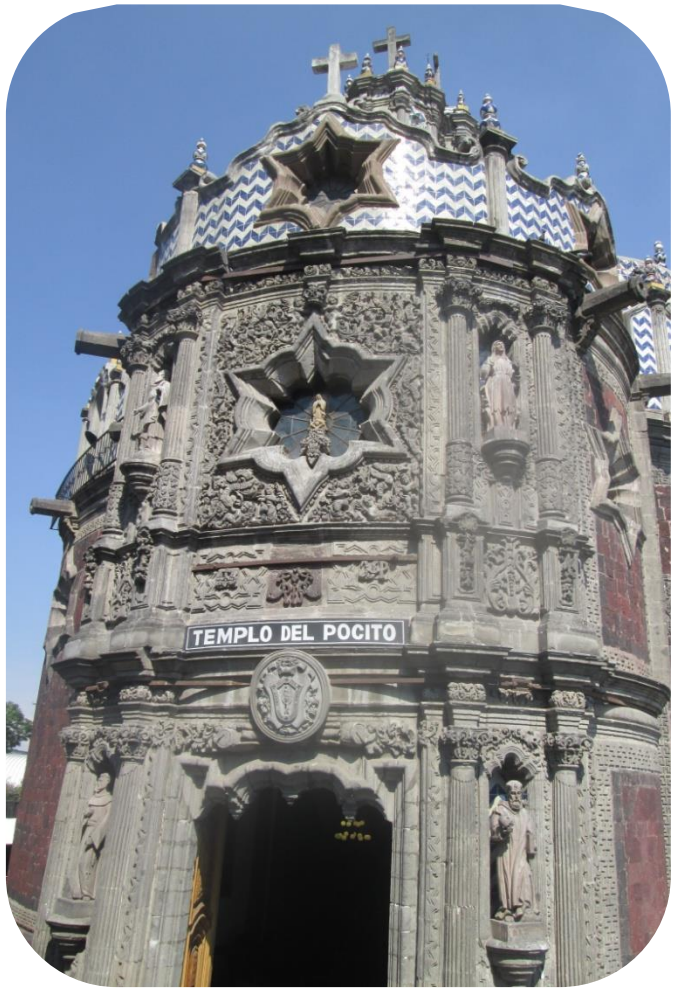


Figura 1-14: Vista frontal de la Cúpula del templo del Pocito en el conjunto religioso del Tepeyac, Ciudad de México recubierto con una lona plástica impermeable, Fuente: El autor, 2014.

1.5 El proceso sol-gel

1.5.1 Introducción histórica

Los inicios del proceso sol-gel se remontan a 1846, cuando en la Manufacture nationale de Sèvres-Francia, Jacques Joseph Ebelmen obtuvo TEOS a partir de tetracloruro de Silicio y etanol.

$$SiCl_4 + 4CH_3CH_2OH \longrightarrow Si(OCH_2CH_3)_4 + 4HCl$$

Ebelmen observó que el TEOS formaba un gel al ser expuesto a la atmosfera (Ebelmen, 1846). En 1864 Thomas Graham preparó geles de sílice a partir de sales acuosas y los definió como una cadena sólida de porosidad continua (Graham, 1863). El secado supercrítico para la producción de aerogeles fue propuesto por Kistler, 1931 a través de sus trabajos en los que estudió la estructura sólida de geles de sílice. Ewel & Insley, 1935 se interesaron en el uso de soles y geles con el fin de estudiar la teoría del equilibrio de fases a través de la preparación de polvos homogéneos. Hurd, 1938 demostró que los geles de sílice consistían en esqueletos poliméricos de ácido silícico encerrados dentro de una fase líquida continua. Por su parte, Berger & Geffcken, 1943 encontraron que se pueden emplear alcóxidos en la preparación de películas de óxido. Este proceso fue desarrollado en la compañía Schott glass en Alemania. Roy, 1956 preparó materiales homogéneos en el campo de producción de cerámicas, sin embargo, no lo hizo con el objetivo de estudiar mecanismos de reacción relacionados con el proceso de gelificación. En cambio, encontró que la principal ventaja del proceso sol-gel radicaba en que no se daba la producción de polvos dañinos propios de los métodos convencionales. La hidrólisis controlada y la condensación de alcóxidos para la preparación de materiales fue desarrollada por Dislich, 1971. Sin embargo, el proceso tal y como se conoce hoy en día fue desarrollado por B. E. Yoldas, 1975 a través de la producción de óxido de aluminio de alta pureza llevando a cabo la hidrólisis de precursores con el fin de producir el hidróxido de este metal que luego sometió a calcinación a 500°C. Posteriormente B. Yoldas, 1977y Yamane, Aso, & Sakaino, 1978 demostraron que

llevando a cabo procesos sol-gel se pueden obtener compuestos vítreos a partir de precursores orgánicos considerando un cuidadoso secado de los geles.

1.5.2 Principios fundamentales

En términos generales, el proceso sol-gel se define como la sucesión de pasos que conducen a la obtención de un sólido cristalino (generalmente un óxido) a partir de una solución líquida (figura 1-15).

Su etapa inicial es la hidrólisis (reacción con agua) de materiales de partida conocidos como “precursores” la cual genera un sol (1) que, luego, por reacciones de condensación (polimerización), produce un gel (2) con el que se pueden obtener múltiples productos tales como fibras, recubrimientos, cerámicas, aerogeles, xerogeles y sólidos nanoporosos según sea el caso (3) (C. J. Brinker; G. W. Scherer, 1990; Hench & West, 1990).

Su principal atractivo radica en que a diferencia de otros métodos tradicionales como el cerámico, que implica la combinación de precursores sólidos por fusión a altas temperaturas, el proceso sol-gel permite sintetizar materiales híbridos de naturaleza orgánica/inorgánica con un alto grado de pureza a temperatura ambiente y de manera controlada (Wen & Wilkes, 1996).

Los precursores generalmente son alcóxidos metálicos dada su mayor estabilidad y reactividad con el agua. Su fórmula general es $M(OR)_n$, donde M es un metal o semimetal de valencia n generalmente $Si, Ti, Al, Zr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Nb, Ta$, y (OR) es un grupo alcóxido cuya fórmula es (OC_xH_{2x+1}) que, como se muestra en la tabla 1-9, se puede concebir como si se formara a partir de un alcohol de formula $(C_xH_{2x+1}OH)$ por remoción de un hidrógeno de su grupo (OH).

Estos compuestos pueden obtenerse químicamente de acuerdo con la siguiente reacción general de formación de un alcóxido $M(OR)_n$ por reacción de un metal (M) y un alcohol (ROH) (Attia, Wang, Wu, Shen, & Ma, 2002).

$$M + nROH \longrightarrow M(OR)_n + {}^{n}/_{2}\, H_{2(g)}$$

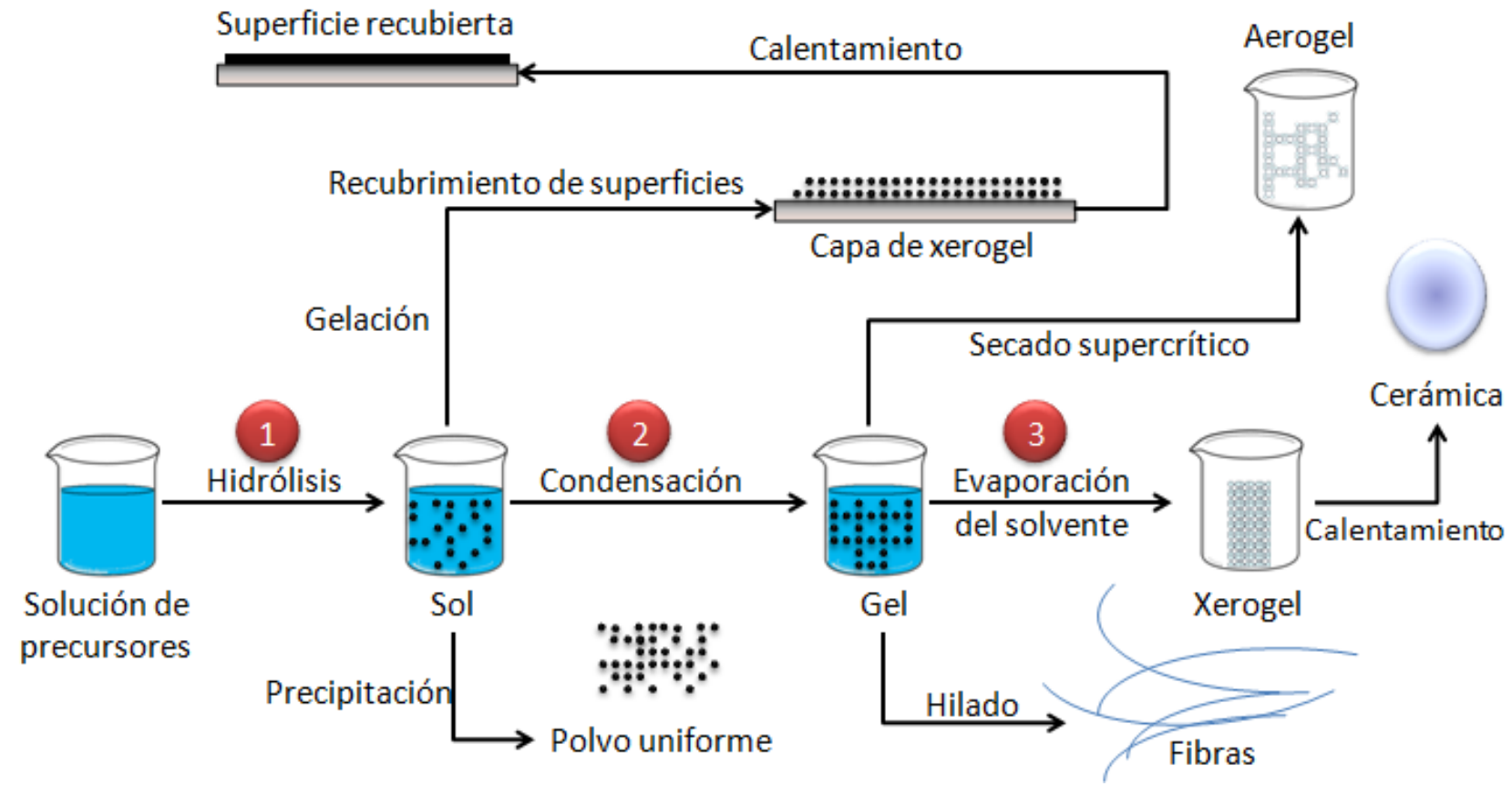


Figura 1-15: Proceso sol-gel. Fuente: (Pinna & Niederberger, 2009).

Tabla 1-9: Alcoholes y alcóxidos comunes.

Alcohol ($\boldsymbol{C_xH_{2x+1}OH}$)		Radical alcóxido ($C_xH_{2x+1}O$)	
Metílico	CH_3OH	Metoxi	$CH_3O\cdot$
Etílico	CH_3CH_2OH	Etoxi	$CH_3CH_2O\cdot$
Propílico	$CH_3CH_2CH_2OH$	Propoxi	$CH_3CH_2CH_2O\cdot$
Iso-propílico	$CH_3CH(OH)CH_3$	Iso-propoxi	$CH_3CH(O\cdot)CH_3$
n-Butílico	$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	n-Butoxi	$CH_3CH_2CH_2CH_2O\cdot$
Sec-butílico	$CH_3CH(OH)CH_2CH_3$	Sec-butoxi	$CH_3CH(O\cdot)CH_2CH_3$
Iso-butílico	$(CH_3)_2CHCH_2OH$	Iso-butoxi	$(CH_3)_2CHCH_2O\cdot$
Terc-butílico	$(CH_3)_3COH$	Terc-butoxi	$(CH_3)_3CO\cdot$

Fuente: (Brinker & Scherer, 1990).

La velocidad con la que se hidrolizan y condensan determina en gran medida cómo será la estructura y las propiedades del producto sintetizado en el proceso sol-gel. Así, para comprender de mejor manera los factores que condicionan la cinética de estas etapas es necesario establecer que el mecanismo que las rige es el de la sustitución nucleofílica bimolecular o (S_N2).

La figura 1-16 ilustra el ataque de una molécula neutra o ion cargado de electrones (nucleófilo) *"Nuc"* sobre un sustrato (electrófilo) "S" el cual es un átomo cuya densidad electrónica ha sido reducida por efecto de inducción de una o más especies químicas altamente electronegativas enlazadas al (grupo saliente) "X", formando un estado de transición el cual es una molécula intermedia que posee dos enlaces señalados con líneas punteadas, siendo la que une al nucleófilo con el sustrato un enlace en formación, y la que une al sustrato con el grupo saliente un enlace que está rompiendo.

Una vez que el nucleófilo ha sustituido al grupo saliente la estereoquímica del sustrato se invierte generando el producto final.

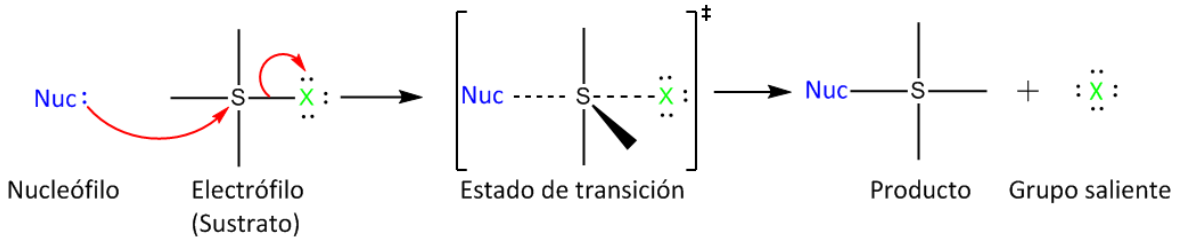


Figura 1-16: Sustitución nucleofílica bimolecular (S_N2).

En la hidrólisis se obtienen como productos un hidróxido metálico y un alcohol. Por su parte, las reacciones de condensación consisten en la polimerización de productos de la hidrólisis generándose la estructura tridimensional y cristalina del gel.

Aunque se llevan a cabo a través del mismo mecanismo, estas reacciones difieren para precursores $M(OR)_n$ en los que M sea un semimetal como el Silicio (precursor silicato) o un metal de transición (precursor no silicato), debido a que la reactividad está influenciada directamente con la capacidad de M de incrementar o no su número de coordinación "n" en la red cristalina una vez se ha formado el óxido. Si "z" es el estado de oxidación del metal en el alcóxido, entonces se puede definir al grado de insaturación del metal como "$n - z$". El incremento de esta cantidad denota un incremento en el número de coordinación de M cuando se transforma en un óxido a través del proceso sol-gel. Así, en el caso de un alcóxido tetracoordinado de Silicio como el TEOS, $z = 4$ y $n = 4$ por lo que $n - z = 0$, ello permite establecer que el Silicio no es capaz de expandir su esfera de coordinación y formará cristales de SiO_2 con geometría tetraédrica (figura 1-17), por su parte, el Titanio en el TTIP, tiene un valor de $z = 4$ y se observa que al formar el óxido produce una red hexacoordinada de TiO_2, es decir que $n = 6$, y $n - z = 2$.

Esto explica por qué, en comparación con el Si, el Ti reacciona 10^5 veces más rápidamente a través de mecanismos S_N2 (Schubert, 2015), por lo tanto, al sintetizar materiales híbridos, conviene tener en cuenta las diferentes velocidades de hidrolisis y condensación de los alcóxidos empleados.

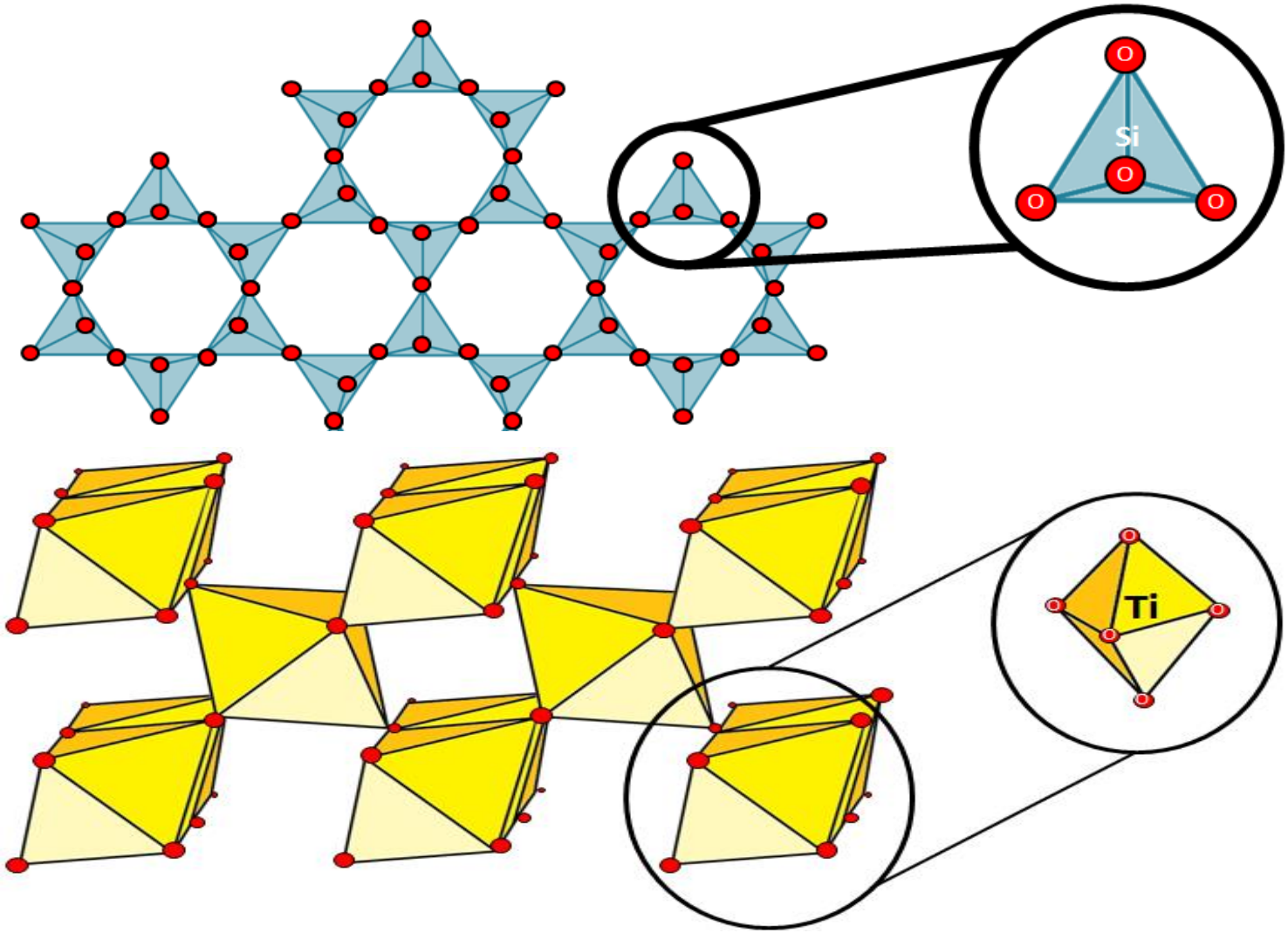


Figura 1-17: Estructura tetraédrica de un cristal de SiO_2 y octaédrica de un cristal de TiO_2 en fase rutilo. Fuente: (Schubert, 2015).

Adicionalmente, Sanchez & Ribot, 1994 sustentan que, en términos generales, la electronegatividad y la reactividad son inversamente proporcionales toda vez que el valor de $n - z$ disminuye, así, establecen que el hecho de que los metales de transición sean más electropositivos que el Silicio y que para ellos los números de coordinación más estables suelan ser mayores que su valencia es lo que hace que su reactividad resulte ser más elevada (tabla 1-10).

Tabla 1-10: Electronegatividad, número de coordinación en la red de óxido $\boldsymbol{n}$, y grado de insaturación $\boldsymbol{n - z}$ de varios metales en sus tetraisopropóxidos.

Alcóxido	Electronegatividad de M (z)	Numero de coordinación de M (n)	Grado de insaturación de M $(n - z)$
$\boldsymbol{Si(OC_3H_7)_4}$	1.74	4	0
$\boldsymbol{Sn(OC_3H_7)_4}$	1.89	6	2
$\boldsymbol{Al(OC_3H_7)_4}$	1.61	6	3
$\boldsymbol{Ti(OC_3H_7)_4}$	1.32	6	2
$\boldsymbol{Zr(OC_3H_7)_4}$	1.29	7	3
$\boldsymbol{Ce(OC_3H_7)_4}$	1.17	8	4

Fuente: (Clement Sanchez & Ribot, 1994)

Los datos tabulados sustentan que la tendencia general en la reactividad de los tetraisopropóxidos ilustrados sigue el siguiente orden:

$$Si(O^iPr)_4 \ll Sn(O^iPr)_4, Ti(O^iPr)_4 < Zr(O^iPr)_4 < Ce(O^iPr)_4$$

Observe que aunque la electronegatividad del Sn es mayor que la del Si su tetraisopropóxido es más reactivo, esto permite definir que el grado de insaturación $n - z$ es el factor preponderante que incide sobre la reactividad S_N2 de precursores no silicatos.

La reactividad de estos últimos suele ser tan alta que forman precipitados de forma espontánea durante la hidrólisis, en cambio, para los precursores silicatos se debe hacer uso de catalizadores para acelerar su cinética química. Es por todo lo

expuesto que los mecanismos detallados de hidrólisis y condensación de precursores silicatos y no silicatos deben ser discutidos por separado como sigue.

1.5.3 Mecanismos químicos de hidrólisis y condensación

1.5.4.1 Hidrólisis y condensación de precursores no silicatos

Tal como se explicó de forma general en la sección 1.5.2, los precursores no silicatos de tipo alcóxido metálico $M(OR)_n$ son aquellos en los que M es, específicamente, un metal de transición que, para nuestros propósitos, es el Titanio. Los alcóxidos de Titanio son termodinámicamente estables por el solapamiento que se produce entre los orbitales p del oxígeno y los orbitales d vacíos del metal como se muestra a continuación:

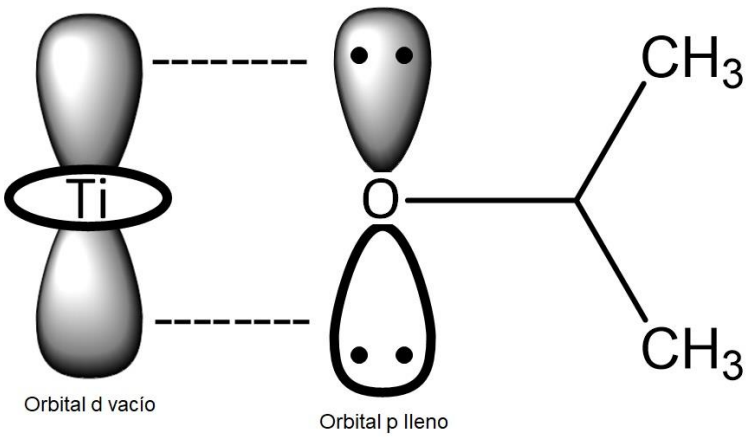


Figura 1-18: Estabilización por interacción de un orbital dz^2 del Titanio con orbitales p llenos del oxígeno.

Además son bastante reactivos químicamente debido a que los grupos alcóxido $(OR)_n$, por su elevada electronegatividad, sustraen la densidad electrónica del metal induciéndolo a convertirse en un sustrato electrofílico susceptible de ser atacado por especies nucleofílicas a través de mecanismos S_N2. Además, el hecho de que los alcóxidos actúen como bases de Lewis permite que interaccionen químicamente

con compuestos que posean electrones libres incrementando su número de coordinación. La reacción de un alcóxido de tipo $Ti(OR)_4$ con agua produce precipitados de dióxido de Titanio de color blanco.

No obstante, la hidrólisis no se lleva a cabo de manera directa debido a que las especies alcóxido son grupos salientes pobres, por lo tanto, deben protonarse previamente en medio ácido para producir una molécula de agua (H_2O) y una especie cargada positivamente $M(ROH)^+$ en la que el $(ROH)^+$ es un buen grupo saliente:

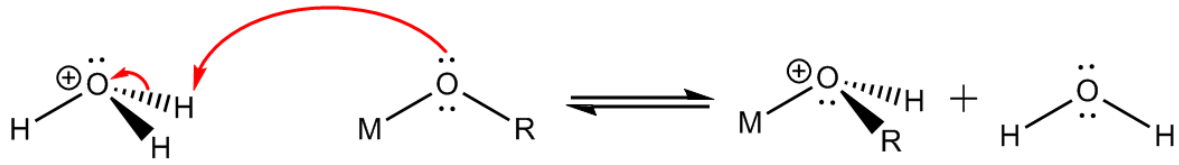


Figura 1-19. Protonación en medio ácido de una molécula de alcóxido metálico.

Así, sobre la especie $M(ROH)^+$ se produce el ataque nucleofílico del agua, generando un estado de transición que finalmente conduce a la formación de un hidróxido metálico protonado $M(OH_2)^+$ y el alcohol correspondiente ROH (figura 1-20). La regeneración final del ión hidronio (H_3O^+) por acción de una molécula de agua sobre la especie $M(OH_2)^+$ conduce a la formación del hidróxido metálico MOH el cual es el producto final de la hidrólisis (figura 1-21).

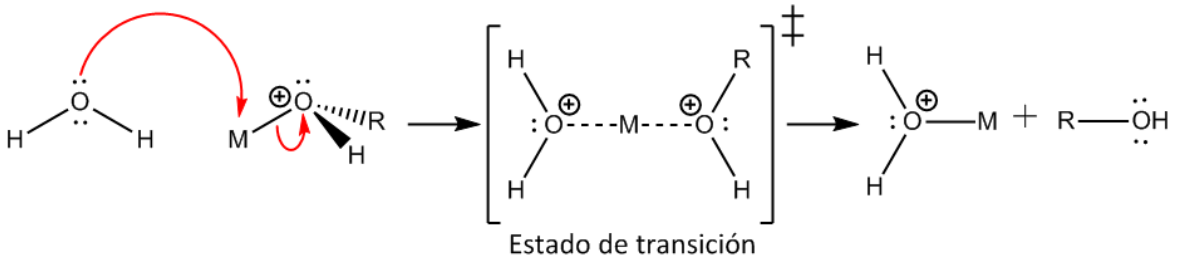


Figura 1-20: Ataque nucleofílico de agua sobre una molécula protonada de alcóxido.

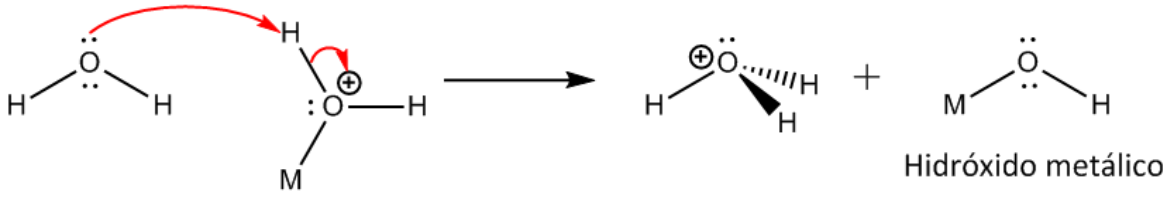


Figura 1-21: Regeneración de la especie H_3O^+ y producción de hidróxido metálico.

Así, en términos generales, la serie de mecanismos ilustrados para la hidrolisis ácida de alcóxidos metálicos puede resumirse a través de la siguiente reacción:

$$M(OR)_n + nH_2O \xrightarrow{H^+} M(OH)_n + nROH \qquad \text{Ecuación 1-34}$$

Es decir, que para una molécula de TTIP $Ti(OC_3H_8)_4$ (precursor en el presente trabajo), la hidrólisis ácida completa se lleva a cabo de la siguiente manera:

$$Ti(OC_3H_7)_4 + 4H_2O \xrightarrow{H^+} Ti(OH)_4 + C_3H_7OH \qquad \text{Ecuación 1-35}$$

Una vez que la hidrólisis se ha llevado a cabo parcial o totalmente, la reacción de polimerización conocida como condensación transcurre. Existen tres tipos de mecanismos de condensación los cuales se clasifican en alcoxolación, oxolación u olación dependiendo de si el grupo saliente de la reacción S_N2 en cuestión es una molécula de alcohol, agua o una molécula con un puente OH entre los centros metálicos respectivamente.

La alcoxolación en medio ácido (heterocondensación) inicia con la protonación de una molécula de alcóxido con un hidrógeno de hidróxido metálico producido en la hidrólisis con el fín de hacer de este un buen grupo saliente a través de la especie $M(ROH)^+$:

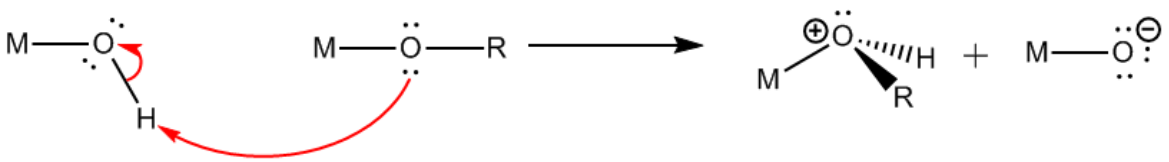


Figura 1-22: Protonación de una molécula de alcóxido metálico.

El ataque nucleofílico posterior genera un óxido metálico MOM y la molécula de alcohol correspondiente ROH:

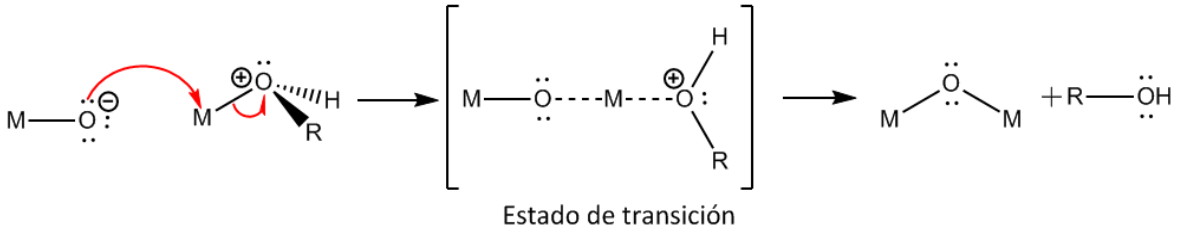


Figura 1-23: Ataque nucleofílico a una molécula protonada de alcóxido (alcoxolación).

El mecanismo de oxolación (homocondensación) inicia con la protonación de una molécula de hidróxido metálico con un hidrógeno de otra producida en la hidrólisis con el fín de hacer de este un buen grupo saliente:

Figura 1-24: Protonación de una molécula de hidróxido metálico.

El ataque nucleofílico procede una vez se produce la especie química $M(OH_2)^+$:

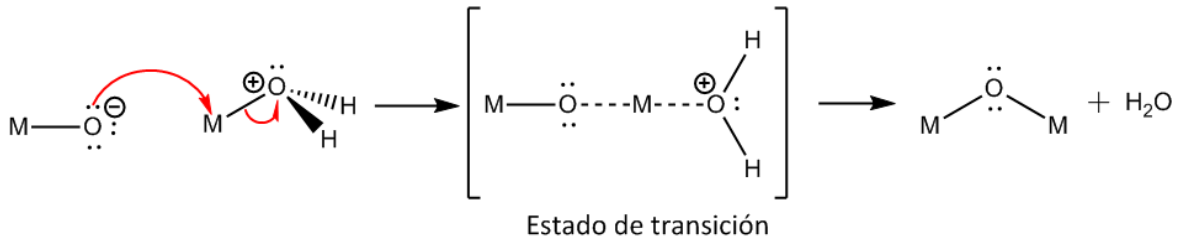


Figura 1-25: Ataque nucleofílico a una especie protonada de hidróxido (oxolación).

Como ya se dijo, en el mecanismo de oxolación el grupo saliente es una molécula de agua, mientras que en la alcoxolación es una molécula de alcohol.

Por último, la olación se produce siempre que para $M,n-z>0$. En este mecanismo el nucleófilo es una molécula de hidróxido metálico y el sustrato puede ser una especie $M(OH_2)^+$ o $M(ROH)^+$.El producto es un compuesto metálico con puentes hidroxilo (figuras 1-26 y 1-27).

La rapidez de la hidrólisis, alcoxolación y oxolación depende de la nucleofília del grupo entrante (los iones negativos son mejores nucleófilos que las moléculas neutras), la electrofilicidad del metal (son mejores electrófilos los metales electropositivos) y la carga parcial y estabilidad del grupo saliente (nunca puede ser una base fuerte o aceptora de protones).

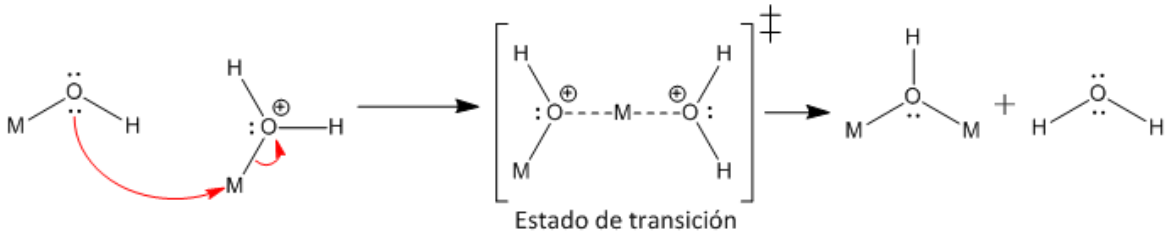


Figura 1-26: Mecanismo de olación sobre un sustrato $M(OH_2)^+$.

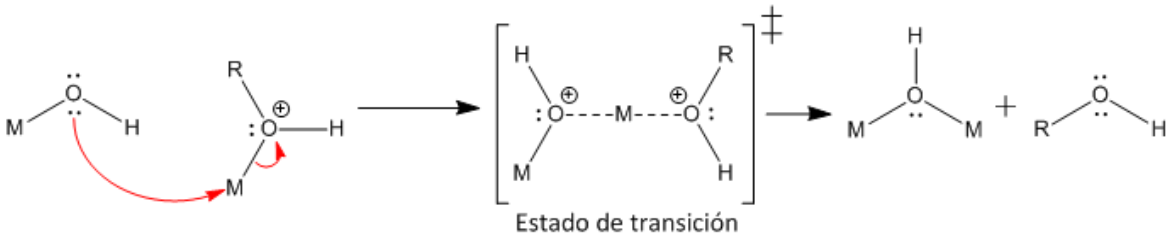


Figura 1-27: Mecanismo de olación sobre un sustrato $M(ROH)^+$.

Trabajos como el de (Livage et al., 1988) demuestran que en precursores de Titanio la alcoxolación es el mecanismo de reacción de condensación predominante.

Los alcóxidos de metales de transición pueden formar estructuras complejas de oligómeros cuya fórmula general es $[M(OR)_x]_n$, las cuales son estructuras poliméricas que se unen a través de puentes alcoxo de tipo $\mu_2 - OR$ o $\mu_3 - OR$. La capacidad de M de formar estas estructuras depende del tamaño de los grupos alquilo (R) del alcóxido por causa del impedimento estérico, así, el tetraetoxido de Titanio $Ti(OC_2H_5)_4$ forma una estructura trimérica cuando se disuelve en etanol (C_2H_5OH). Mientras que el TTIP $Ti\left(O^iC_3H_7\right)_4$ en isopropanol (iC_3H_7OH) como solvente es monomérico. Este hecho tiene una influencia directa en la reactividad puesto que las estructuras altamente oligomerizadas pueden llegar a ser insolubles, mientras que las monoméricas, aunque tengan ligantes más voluminosos, muestran hidrolizarse y condensarse más rápidamente.

Quizá el mayor inconveniente que tienen los procesos de hidrólisis y condensación de los alcóxidos de Titanio es el control de las altas velocidades de reacción que se presentan ya que implica dificultades para controlar el óxido final tanto morfológica como estructuralmente. Además, las diversas reactividades de estos alcóxidos hacen difícil el manejo de la composición y la homogeneidad de sólidos basados en materiales híbridos.

Una posibilidad útil para disminuir esta reactividad consiste en el uso de aditivos como ácidos inorgánicos, β-dicetonas, ácidos carboxílicos, oximatos, fosfonatos, sulfonatos o β-cetoesteratos los cuales actúan como agentes quelantes que modifican su cinética (Chang, Vithal, Baek, & Seok, 2009; Guillard et al., 2002; Hubert-Pfalzgraf, 1998; B. Llano, Hidalgo, Rios, & Navío, 2014; Mehrotra, Bohra, & Gaur, 1978). Sin embargo, los ligandos bidentados se utilizan frecuentemente para este fin. Por ejemplo, el ácido oxálico y el ácido acético (Doeuff, Henry, Sanchez, & Livage, 1987; C. Sanchez, Livage, Henry, & Babonneau, 1988).

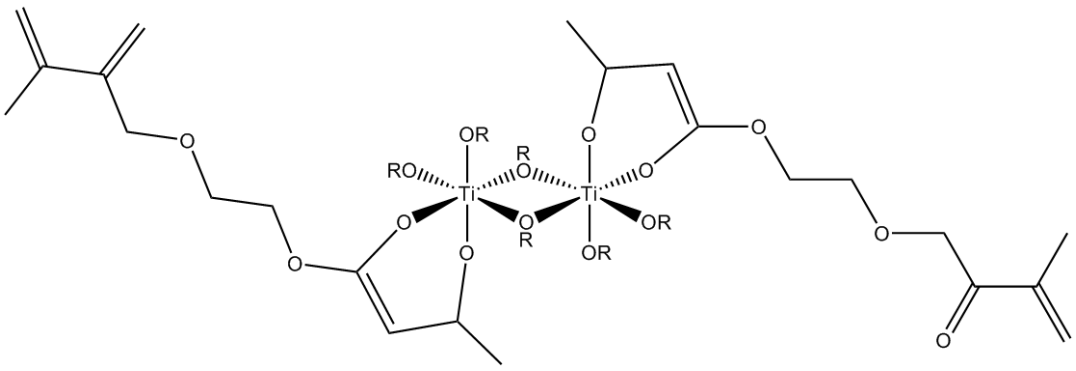


Figura 1-28: Derivado de un alcóxido de Titanio enlazado a ligandos bidentados. Fuente:(Schubert, 2015).

La figura 1-28 evidencia la sustitución de un ligando monodentado (OR^-) por uno bidentado (BL^-), así, se reduce el número de grupos alcóxido hidrolizables y se bloquean los sitios de coordinación adicionales de los centros metálicos, con lo que disminuye la velocidad de hidrólisis y el grado de entrecruzamiento del esqueleto. Estos ligandos permiten dirigir estereoquímicamente el sitio de ataque de la especie nucleofílica entrante.

Cuando un alcóxido reacciona con ácido acético o ácido oxálico $(BL-H)$,una fracción de los grupos (OR^-) es reemplazada por grupos acetato u oxalato formándose un nuevo precursor molecular de fórmula $M(OR)_{x-y}(BL)_y$ cuya reactividad es más baja que la del precursor original y que se produce de acuerdo con la siguiente reacción:

$$M(OR)_x + y(BL-H) \longrightarrow M(OR)_{x-y}(BL)_y + y\,ROH \qquad \text{Ecuación 1-36}$$

La estabilidad de este complejo metálico está dada por la constante de equilibrio cuya expresión es:

$$K = \frac{\left[M(OR)_{x-y}(BL)_y\right]}{[M(OR)_x] \cdot [(BL-H)]_y} \qquad \text{Ecuación 1-37}$$

Entre mayor sea la constante, más estable será el quelato formado. El reemplazo de grupos alcóxido por ligandos bidentados tiene considerables consecuencias en la estructura y reactividad de los complejos formados y, por tanto, en la síntesis sol-gel (Schubert, 2005).

Otra alternativa implica la adición lenta de agua a través de procesos físicos o químicos, permitiendo controlar la concentración local de agua y por tanto la velocidad de la hidrólisis. Sin embargo, a pesar de estos esfuerzos, la gran susceptibilidad que tiene el proceso sol-gel en medio acuoso a cualquier cambio en las condiciones de reacción y el hecho de que la hidrólisis y condensación sean prácticamente simultáneas hacen que sea imposible controlar completamente la alta cinética de los alcóxidos metálicos.

1.5.4.2 Hidrólisis y condensación de precursores silicatos

En comparación con los metales de transición el Silicio es, en términos generales, más electronegativo, por lo tanto, las velocidades con las que lleva a cabo las reacciones de sustitución nucleofílica de hidrólisis y condensación son más bajas en comparación con las presentadas por otros precursores de tipo alcóxido metálico. El principio fundamental que rige al proceso sol-gel de precursores silicatos es el de la hidrólisis de grupos alcoxisilano $(Si - OR)$ para dar especies silanol $(Si - OH)$ y luego obtener en especies siloxano $(Si - O - Si)$ por polimerización. Desde un punto de vista estructural, esto significa la unión de tetraedros SiO_4 (o $RSiO_3$ en el caso de especies híbridas) con el fin de producir un gel estable. Para lograrlo, el número de puentes siloxano debe maximizado y, consecuentemente, el número de especies silanol y alcoxisilano debe reducirse lo más posible (Schubert, 2015).

El TEOS, es el precursor silicato más utilizado en procesos sol-gel. Es un compuesto químico tetraédrico en el que el Silicio tiene estado de oxidación $z = 4$. Químicamente se puede hidrolizar en medio ácido o básico a través de una reacción S_N2 para dar hidróxido de Silicio. Sin embargo, en este trabajo se tomará en consideración solamente el primer caso, para el cual, la etapa inicial consiste en la rápida protonación de un alcóxido terminal que genera un buen grupo saliente $(-C_2H_5OH^+)$ (figura 1-29), acto seguido, el ataque nucleofílico de una molécula de agua conduce al estado de transición $Si(OC_2H_5)_3(OH_2)^+$ que finalmente produce un

enlace silanol ($Si-OH$) una vez se regenera la especie ácida H_3O^+ (figuras 1-30 y 1-31).

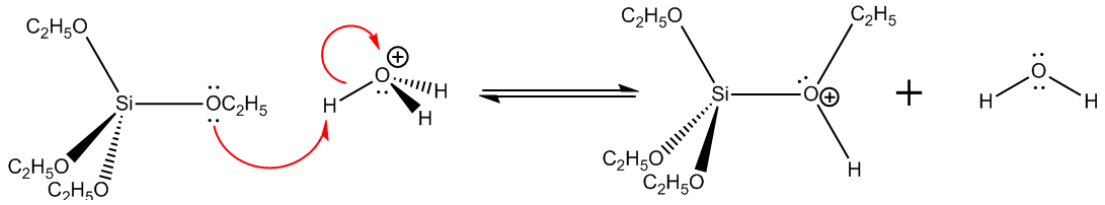


Figura 1-29: Protonación ácida de una molécula de TEOS.

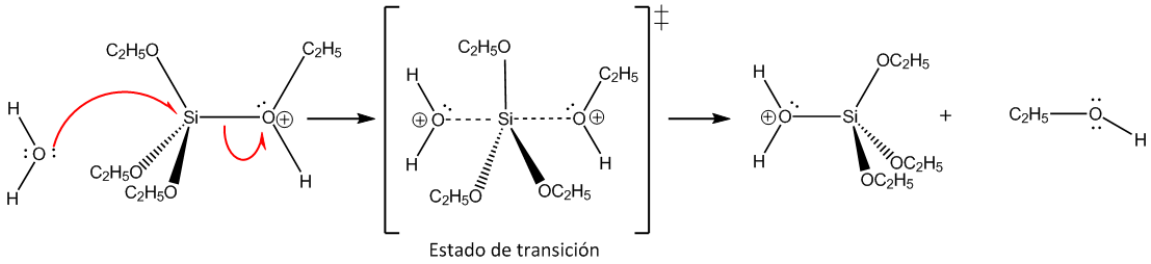


Figura 1-30: Hidrólisis S_N2 de una molécula protonada de TEOS.

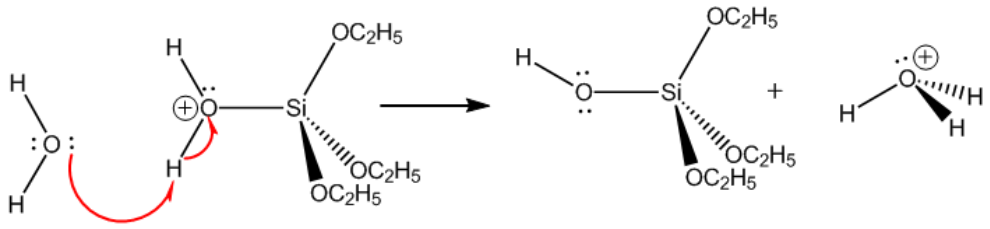


Figura 1-31: Regeneración de la especie H_3O^+ y producción del enlace silanol ($SiOH$).

En términos generales, la reacción de la figura 1-31 se puede definir como sigue:

$$Si(OC_2H_5)_4 + H_2O \longrightarrow Si(OH)(OC_2H_5)_3 + C_2H_5OH$$

La hidrólisis completa se lleva a cabo sucesivamente hasta la obtención de hidróxido de Silicio $Si(OH)_4$. En otras palabras, la reacción con agua se lleva a cabo tres veces más como sigue:

$$Si(OH)(OC_2H_5)_3 + H_2O \longrightarrow Si(OH)_2(OC_2H_5)_2 + C_2H_5OH$$
$$Si(OH)_2(OC_2H_5)_2 + H_2O \longrightarrow Si(OH)_3(OC_2H_5) + C_2H_5OH$$
$$Si(OH)_3(OC_2H_5) + H_2O \longrightarrow Si(OH)_4 + C_2H_5OH$$

Por lo tanto, la reacción general de hidrólisis se lleva de la siguiente manera:

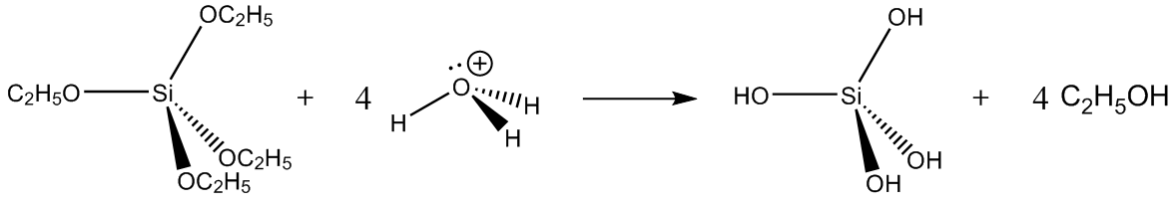


Figura 1-32: Hidrólisis ácida de TEOS para producir $Si(OH)_4$.

Por otro lado, las reacciones de condensación pueden ser homocondensaciones si se polimerizan dos especies silanol (oxolación):

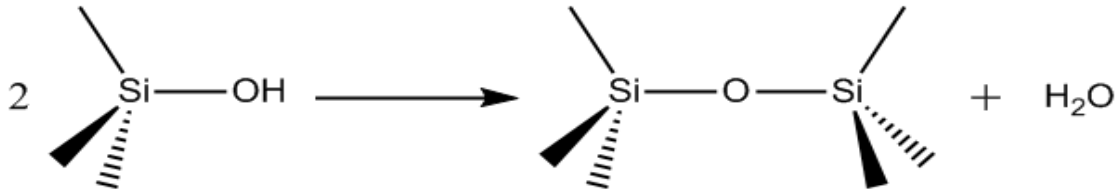


Figura 1-33: Homocondensación (oxolación) de dos especies silanol.

O bien, heterocondensaciones si se combina una especie silanol y un etoxisilano dando un alcohol como producto de sustitución (alcoxolación):

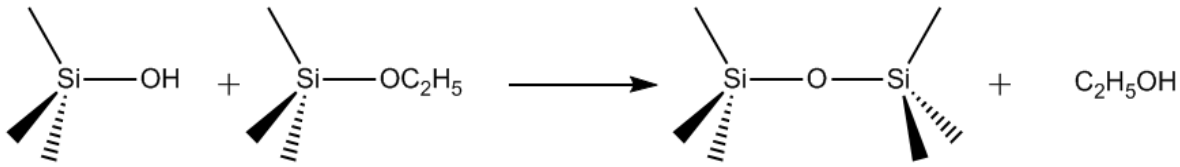


Figura 1-34: Heterocondensación (alcoxolación) de un silanol y un etoxisilano.

En términos generales, las reacciones de heterocondensación transcurren a través de la siguiente reacción general:

$$\boldsymbol{SiOH}(OH)_x(OC_2H_5)_y + \boldsymbol{Si}OC_2H_5(OH)_v(OC_2H_5)_w \longrightarrow (OC_2H_5)_y(OH)_x\boldsymbol{Si-O-Si}(OH)_v(OC_2H_5)_w + C_2H_5OH$$

Donde $x + y = v + w = 3$.

Según (Attia et al., 2002) reacciones como las de las figuras 1-32 y 1-33 comienzan mucho antes de que finalice la hidrólisis ácida, ambas se llevan a cabo a través de mecanismos de sustitución nucleofílica S_N2, así, la homocondensación de dos especies de hidróxido de Silicio se lleva a cabo una vez se ha producido la protonación de un OH para dar un buen grupo saliente de la siguiente forma:

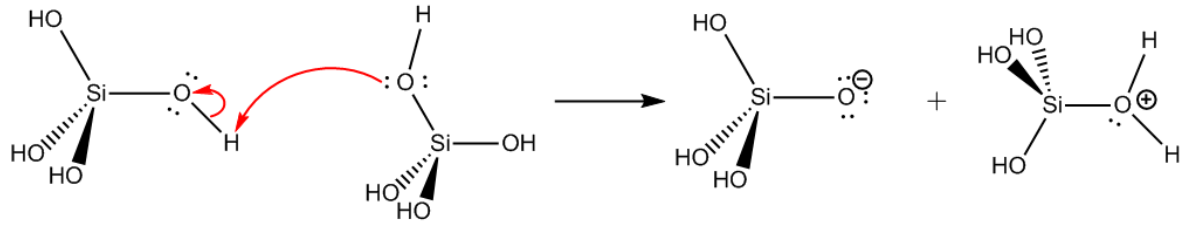


Figura 1-35: Formación de un buen grupo saliente por protonación de grupo OH.

Una vez protonado el grupo silanol, se produce el ataque nucleofílico que genera una especie condensada que posee un puente siloxano $(Si-O-Si)$:

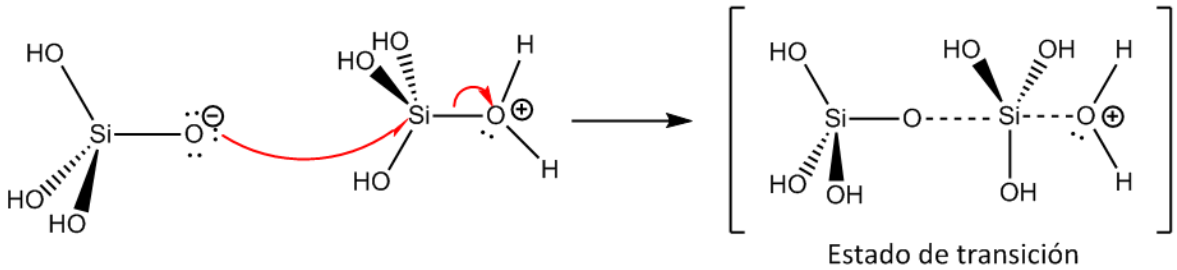


Figura 1-36: Ataque nucleofílico y formación de estado de transición.

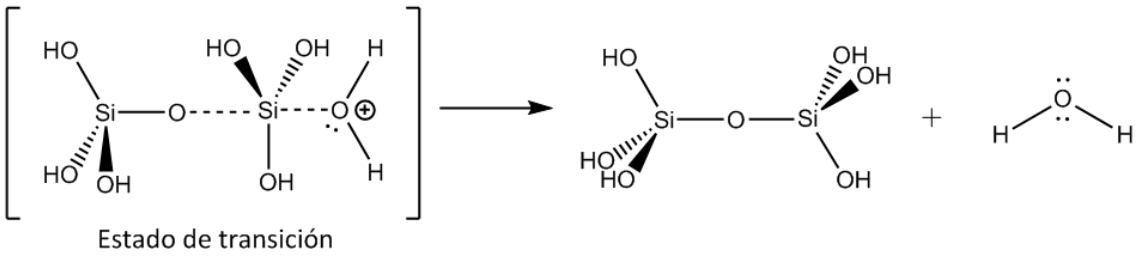


Figura 1-37: Generación de enlace siloxano $(Si - O - Si)$.

(RJ Corriu, 2000) establece que existen productos complejos de reacciones denominadas policondensaciones, en las cuales se da la formación de cadenas largas que constan de puentes siloxano, además de formación de anillos y otra serie de estructuras poliméricas:

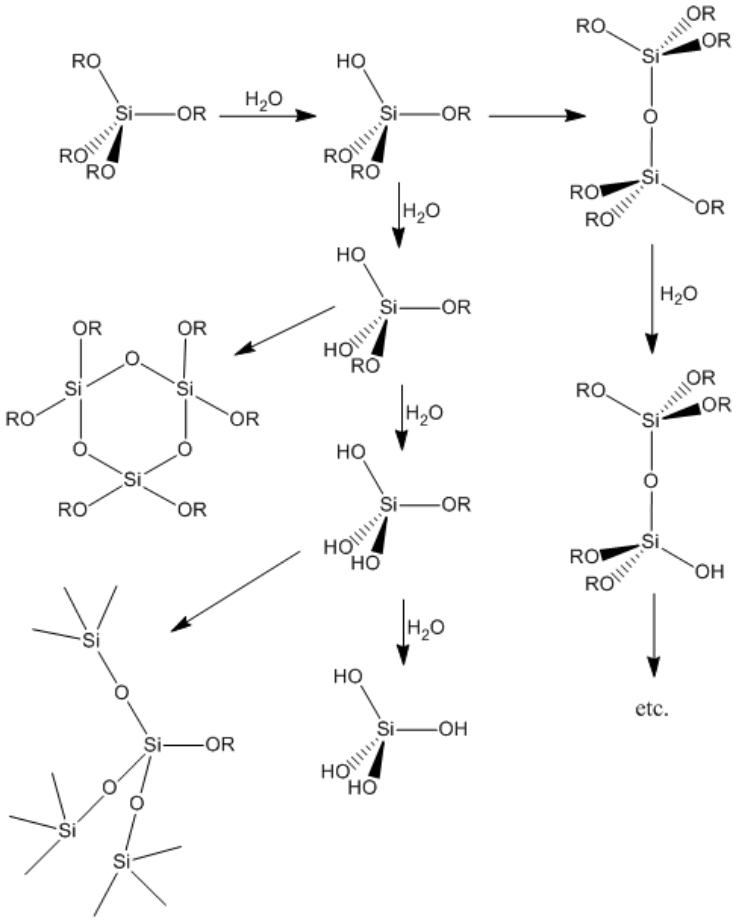


Figura 1-38: Hidrólisis y policondensación de TEOS. Fuente: (Robert Corriu & Trong Anh, 2009).

Es importante resaltar que la policondensación es un mecanismo bastante complejo, aunque el producto final es una red de SiO_2, este proceso avanza más allá produciendo aún más reacciones en competición, redistribución, formación y rompimiento de anillos hasta dar con la generación de soles que finalmente producen un gel y luego un xerogel (Chojnowski, Cypryk, Kaźmierski, & Rózga, 1990). Además, las reacciones de hidrólisis y condensación de precursores silicatos son competitivas durante todas sus etapas. En la figura 1-39 se ilustra este hecho, observe que las reacciones pueden darse en cualquiera de los átomos de Silicio. Inicialmente 3 moléculas de un alcoxisilano hidrolizado $Si(OH)_3(OR)$ se condensan para dar el producto central, el cual, a su vez, puede presentar nuevas hidrólisis en posiciones terminales (a), hidrólisis en átomos de Silicio centrales (b),condensación intramolecular para dar siloxanos cíclicos (c), condensación intermolecular de un silicato monomérico u oligomérico en posiciones terminales (d), condensación intermolecular de un silicato monomérico u oligomérico en posiciones centrales (e). Cada una de estas posibles vías tiene su propia velocidad de reacción e intermediarios lo que sustenta lo expuesto acerca de la generalizada complejidad del proceso sol-gel de los precursores silicatos como el TEOS.

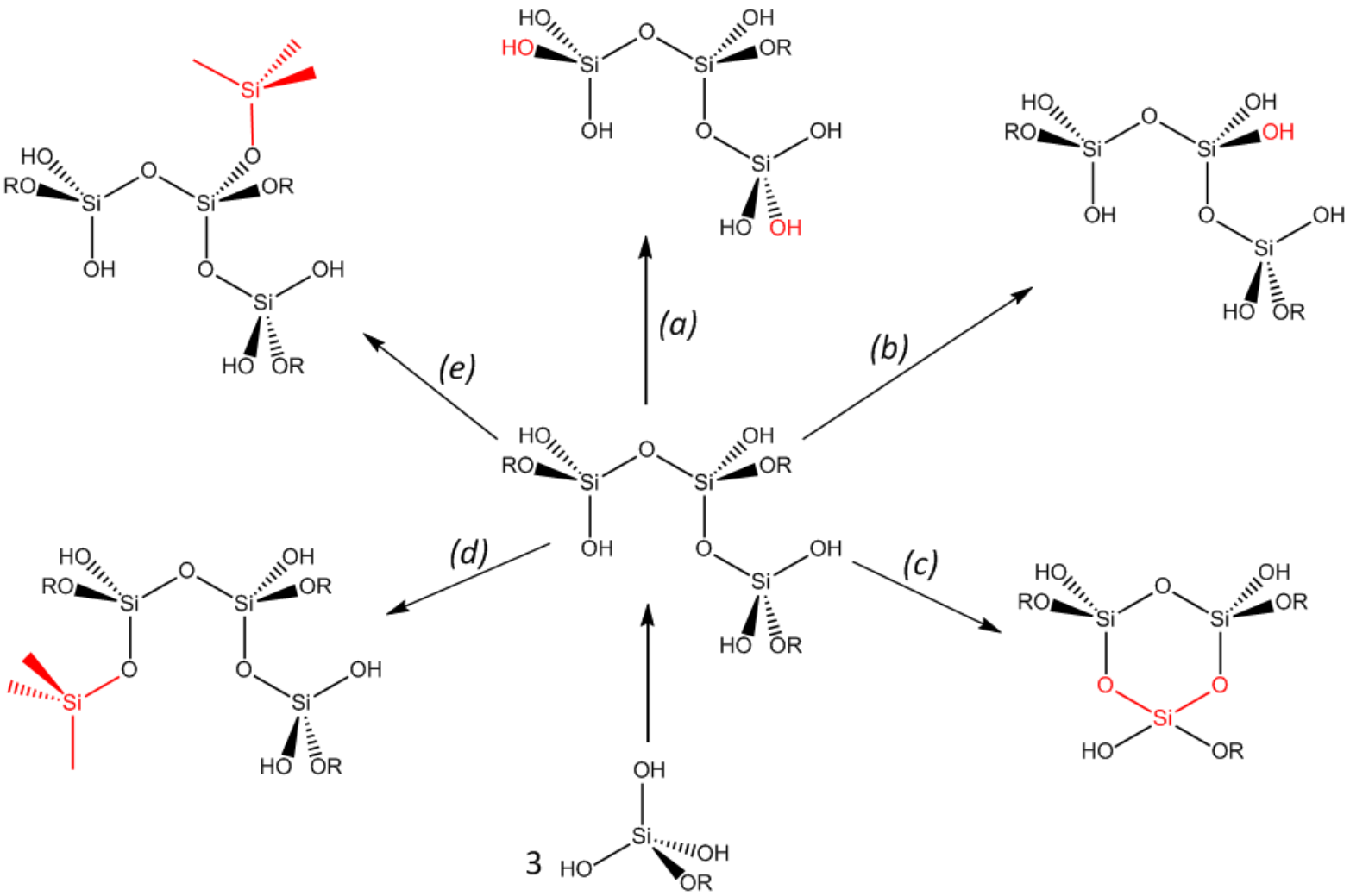


Figura 1-39: Posibles reacciones de un trisiloxano lineal durante el proceso sol gel de una molécula de $Si(OH)_3(OR)$. Fuente:(Schubert, 2015).

Además, no solo se forman estructuras lineales o ramificadas, también se pueden dar condensaciones tridimensionales conocidas como silsesquioxanos cuya fórmula general es $(RSiO_{1.5})_n$ (Figura 1-40).

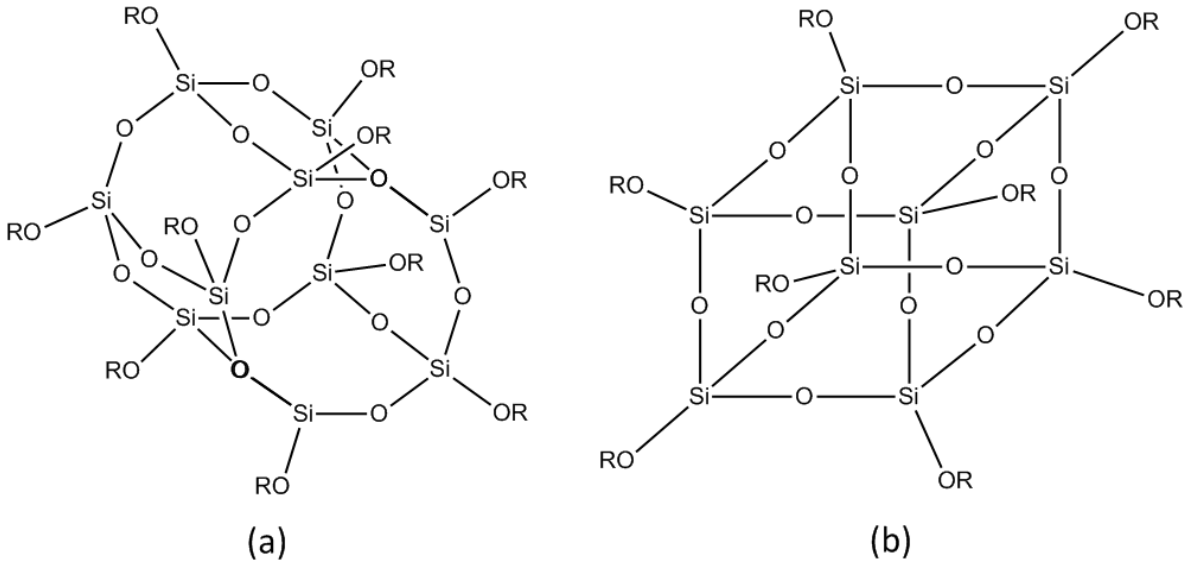


Figura 1-40: Estructuras tridimensionales condensadas de siloxano (silsesquioxanos). Fuente: (Schubert, 2015).

Los silsesquioxanos pueden hidrolizarse o condensarse a través de los mismos mecanismos químicos de sustitución nucleofílica explicados. Así, para el silsesquioxano de la figura 1-40b se dan hidrólisis (figura 1-41) y condensaciones (figuras 1-42 y 1-43).

De acuerdo con (Šefčik & McCormick, 1997) los mecanismos químicos de condensación no se conocen en detalle y solo se tienen ciertos datos cinéticos concernientes a los primeros pasos. Sin embargo, está claro que el sólido final se obtiene de la siguiente forma:

$$Si(OR)_4 + H_2O/ROH \rightarrow sol \rightarrow gel \rightarrow xerogel \rightarrow solido\ cristalino$$

Por lo tanto es prácticamente imposible predecir las propiedades del solido final debido a que la naturaleza y el grado de influencia de los parámetros que controlan cada etapa no son conocidos a profundidad.

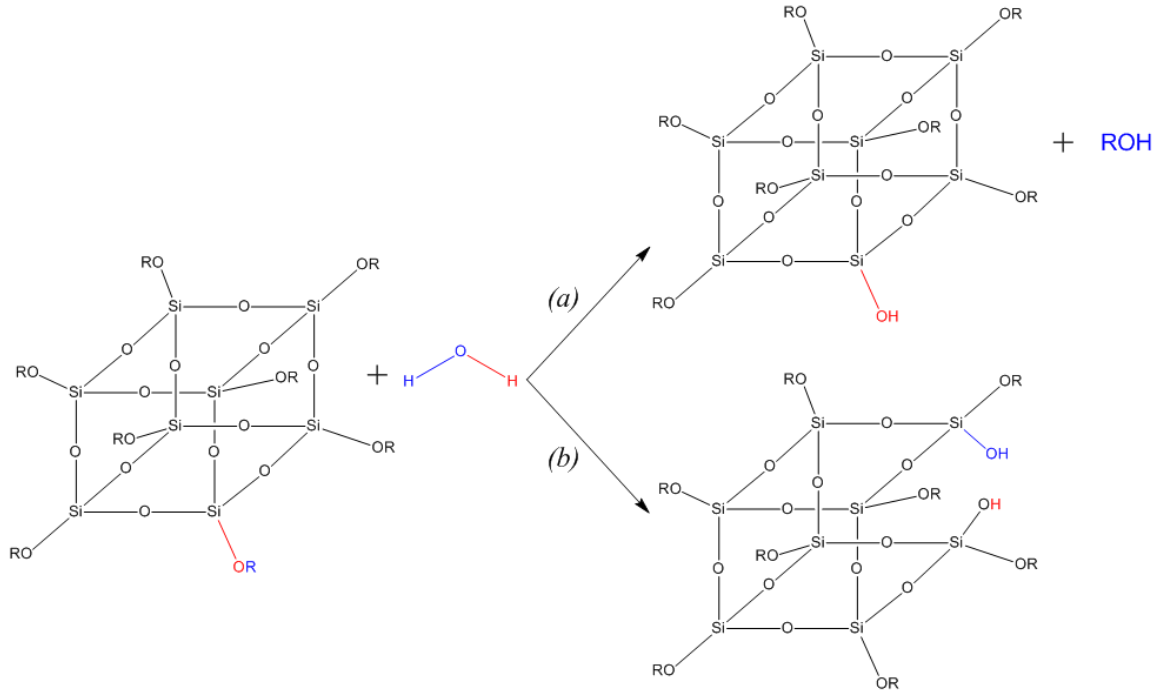


Figura 1-41: Posibles vías de hidrólisis de un silsesquioxano (a) con retención en la configuración (b) con hidrolisis de un enlace siloxano. Fuente: (Gonzalez, Lopez, & Gomez, 1997).

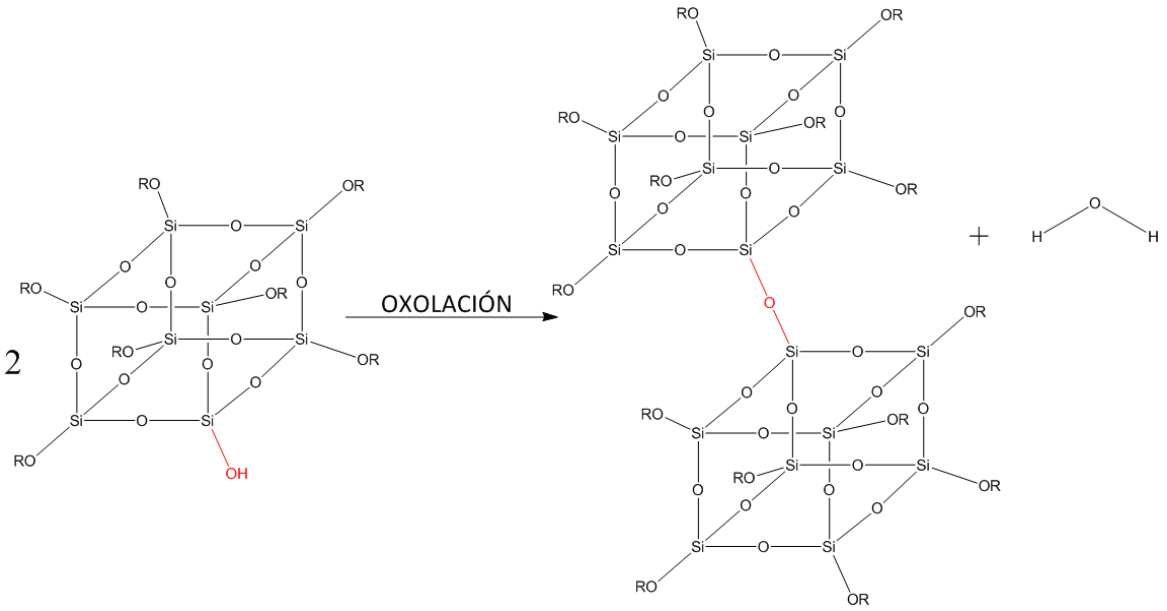


Figura 1-42: Homondensación de un silsesquioxano (oxolación). Fuente: (Gonzalez et al., 1997).

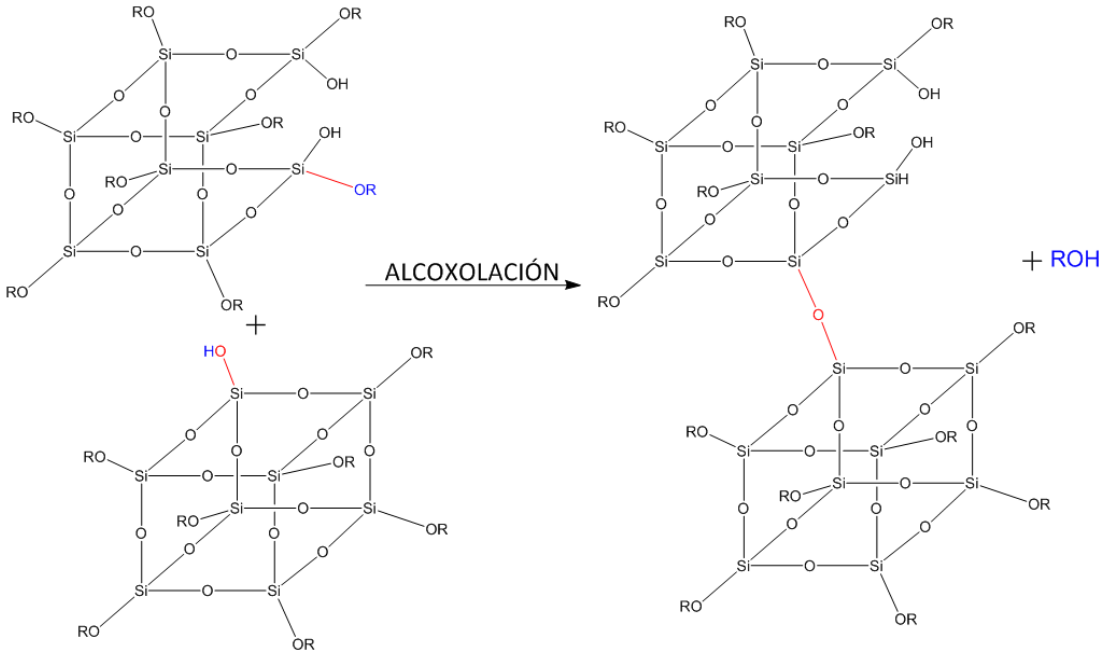


Figura 1-43: Heterocondensación de un silsesquioxano (alcoxolación). Fuente: (Gonzalez et al., 1997).

Tal y como se ha podido evidenciar, es lógico considerar que son muchos los parámetros que deben tenerse en cuenta al momento de llevar a cabo procesos sol-gel que involucren el uso de TEOS como precursor. Los más importantes se estudian a continuación.

1.5.4 Parámetros controlantes

De acuerdo con Milea & Bogatu, 2011; Rojas, 2012 los parámetros listados a continuación inciden directamente sobre la velocidad de las reacciones de hidrólisis y condensación estudiadas originando cambios en la estructura, morfología e incluso, composición química del producto final:

- Naturaleza de los precursores empleados
- Relación H_2O/alcóxido en la hidrólisis
- Catálisis acida o alcalina (pH)
- Aditivos químicos
- Orden en el que se mezclan los precursores

1.5.5.1 Naturaleza de los precursores empleados

Tomando en consideración todos los aspectos relacionados con los precursores utilizados en un proceso sol gel determinado se puede establecer que para escogerlos se deben tomar en cuenta principalmente dos características:

-Ser lo suficientemente reactivos: Los precursores no silicatos usualmente pueden ser sales MX, óxidos MO, hidróxidos MOH, aminas MNH_2 o alcóxidos metálicos MOR (Schmidt et al., 1998). Como se expuso, la reactividad de estos últimos en agua es mayor en comparación con los alcoxisilanos o precursores silicatos dada su baja electronegatividad y su mayor acidez de Lewis, por lo tanto, no es necesario utilizar catalizadores sino más bien agentes que permitan controlar su cinética. Por su parte, según (D. Wang & Bierwagen, 2009) los precursores silicatos más utilizados son el tetrametilortosilicato ($TMOS$), el ampliamente estudiado ($TEOS$), metiltrietoxisilano ($MTES$), metiltrimetoxisilano ($MTMS$), viniltrimetoxisilano ($VTMS$) y 3-aminopropiltrimetoxisilano (APS), feniltrimetoxisilano ($PTMS$), dietilfosfonatoetil trietoxisilano (PHS), 3-(2-aminoetil)aminopropil trimetoxisilano ($AEAPS$), 3-glicidoxipropil trimetoxisilano, ($GPTMS$), γ-metacriloxipropil trimetoxisilano ($MAPTS$), γ-mercaptopropil trimetoxisilano ($MPTMS$), bis-[3-(trietoxisilil)-propil]-tetrasulfuro ($BTSTS$) (figura 1-44).

En la práctica puede haber diversas complicaciones cuando se usan alcóxidos con bajos puntos de ebullición por efecto de su volatilización durante el proceso sol-gel. Cuando las cadenas alquílicas (R) del precursor $Si(OR)_n$ son voluminosas existe un notable impedimento estérico sobre el sustrato, por lo que los mecanismos de sustitución nucleofílica se ralentizan notablemente, así, por ejemplo, para el caso del tetrahexil ortosilicato $Si(OC_6H_{13})_4$ se observa la presencia de monómeros sin reaccionar en el proceso de hidrólisis los cuales permanecen en el sistema y solo se eliminan durante el secado y calentamiento finales.

Según (Chiang, Ma, Wu, & Kuan, 2003) la reactividad de los precursores silicatos sigue la siguiente tendencia:

$$Si(OCH_3)_4 > Si(OC_2H_5)_4 > Si(O^nC_3H_7)_4 > Si\left(O^iC_3H_7\right)_4 > Si(O^nC_4H_9)_4 > Si(OC_6H_{13})_4$$

Los precursores silicatos requieren el uso de catalizadores que permitan acelerar su velocidad de hidrólisis y condensación.

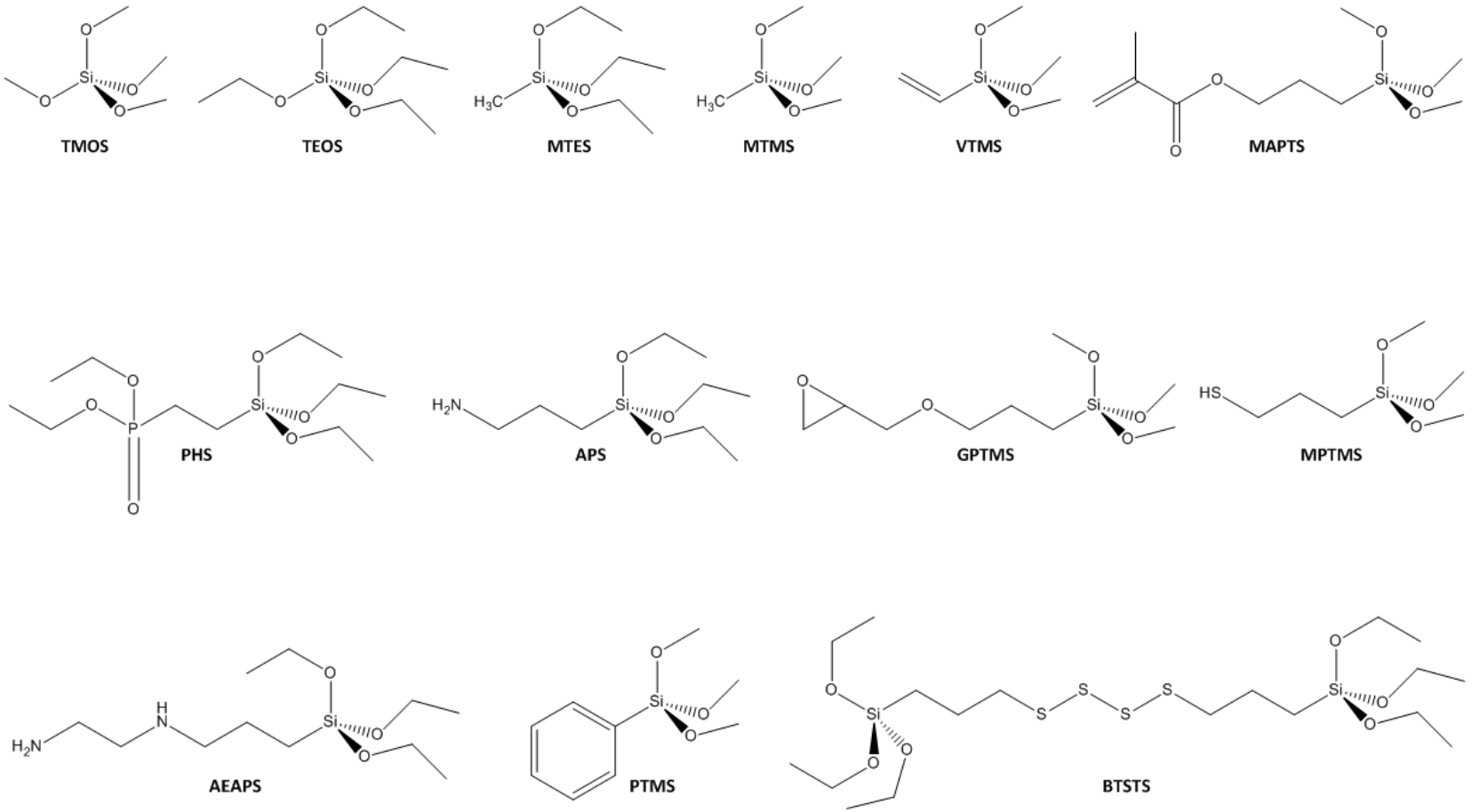


Figura 1-44: Estructura de algunos precursores silicatos. Fuente: (D. Wang & Bierwagen, 2009).

-Ser solubles en el medio de reacción: De acuerdo con la figura 1-45, el TEOS es inmiscible en agua, por lo tanto, se requiere homogeneizarlo en etanol para lograr que se lleve a cabo la reacción de hidrólisis. De hecho, en términos generales los alcóxidos deben ser disueltos en solventes comunes antes de llevar a cabo la síntesis sol-gel cuando son inmiscibles en agua. Esta disolución previa mejora las velocidades de reacción de hidrólisis y condensación puesto que genera puentes de hidrógeno que mejoran las sustituciones nucleofílicas y la polimerización.

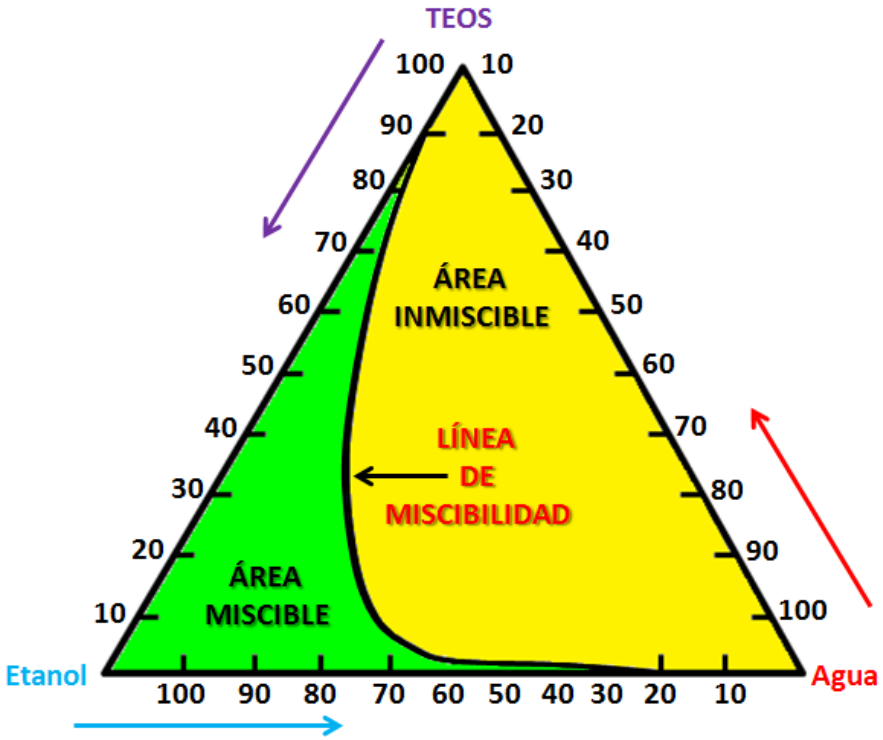


Figura 1-45: Diagrama ternario de fases Agua/Etanol/TEOS. Fuente: (Brinker & Scherer, 1990).

En general suele asumirse que tales alcoholes son inertes como solventes, sin embargo, esto no es necesariamente cierto, su capacidad de reaccionar con los alcóxidos tiene un efecto significativo sobre el producto final obtenido.

Así, dos posibilidades pueden darse: la primera, que se tenga el mismo grupo alquilo (R) tanto en el alcóxido $M(OR)_n$ como en el alcohol utilizado como solvente (ROH),

por ejemplo, TEOS en etanol $(Si(OC_2H_5)_4/C_2H_5OH)$ donde $(R = C_2H_5)$; TTIP en isopropanol $(Ti(OC_3H_7)_4/C_3H_7OH)$ donde $(R = C_3H_7)$. La segunda, que la disolución del alcóxido se haga en un alcohol cuyos grupos alquilo difieren entre sí, esto es, $M(OR)_n$ en $R'OH$, por ejemplo, TEOS en propanol $(Si(OC_2H_5)_4/C_3H_7OH)$ donde $(R = C_2H_5)$ y $(R' = C_3H_7)$. Esta última no es aconsejable por la ocurrencia de reacciones de intercambio conocidas como alcoholisis (Gonzalez et al., 1997), por ejemplo, la alcohólisis de TEOS en propanol como solvente:

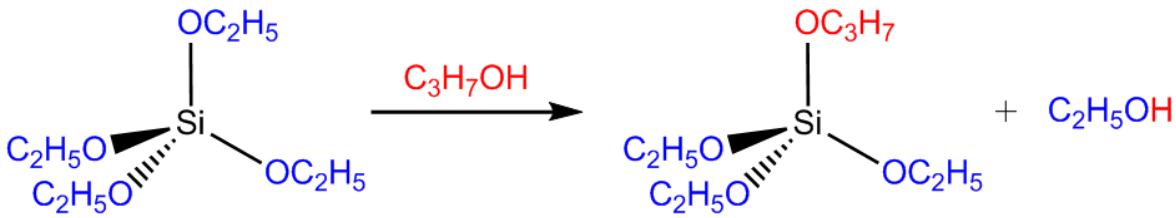


Figura 1-46: Alcoholisis de TEOS cuando se usa propanol como solvente.

La reacción general de alcohólisis tiene la siguiente forma:

$$M(OR)_n + xR'OH \longrightarrow M(OR)_{n-x}(OR')_x + xROH \qquad \text{Ecuación 1-38}$$

La reacción de la ecuación 1-38 es un inconveniente para el proceso sol-gel porque supone una modificación en la estructura original del precursor, haciéndolo menos susceptible de sufrir mecanismos S_N2 lo que ralentiza las velocidades de reacción de hidrólisis y condensación.

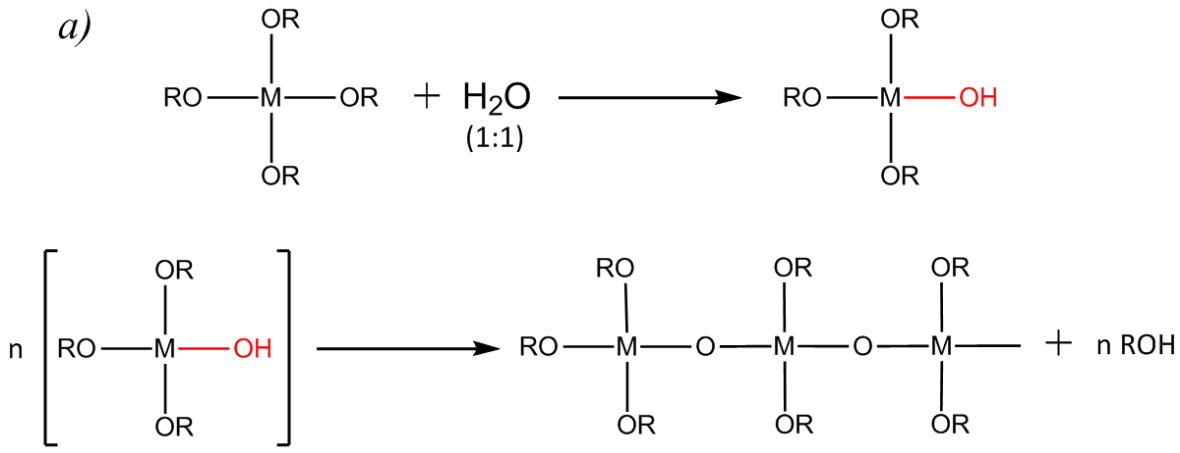
1.5.5.2 Relación H_2O/alcóxido en la hidrólisis

Una manera conveniente de definir la cantidad de agua empleada en el proceso sol-gel es estableciendo la razón de hidrólisis como $h = \frac{n_{H_2O}}{n_{M(OR)_n}}$, donde n_{H_2O} y $n_{M(OR)_n}$ indican el numero de moles de agua y de alcóxido, respectivamente. Para valores $h < 1$ la reacción de condensación predominante es la de alcoxolación, mediante ruptura de puentes alcóxido con eliminación de moléculas ROH.

(Gonzalez et al., 1997) establecen que cuando $1 < h < n$ donde "n" es la valencia del alcóxido, la insuficiente cantidad de agua impide que se complete la reacción de hidrólisis lo que induce la formación de geles lineales poliméricos (figura 1-47a).

Cuando hay un exceso de agua, es decir, cuando $h > n$, no solo se lleva a cabo la hidrólisis completa sino que la reacción de condensación produce estructuras altamente ramificadas vía oxolación (figura 1-47b).

Por todo lo anterior, es claro que la relación agua/alcóxido es un factor crítico puesto que afecta las propiedades del producto sintetizado y el rendimiento de producción de MO_2. Al observar las ecuaciones 1-33 y 1-34 es fácil deducir que el valor ideal de h es 4.



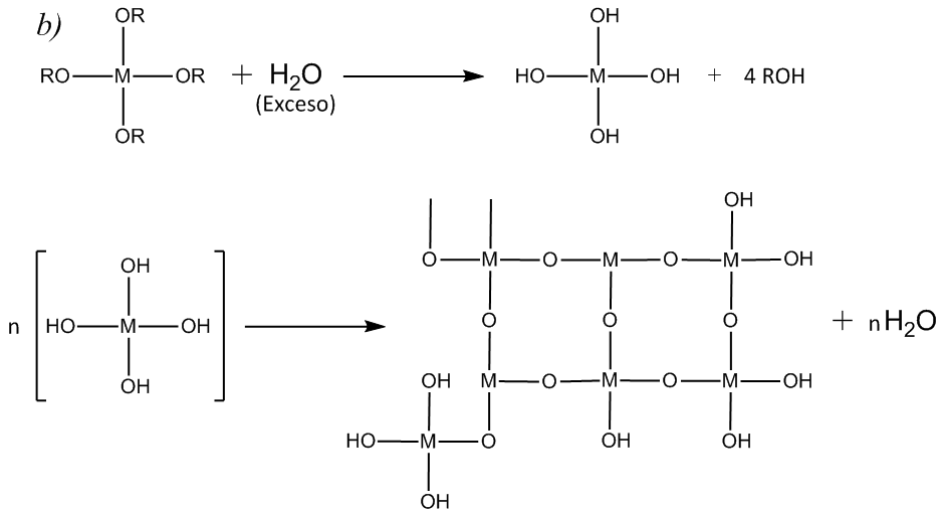


Figura 1-47: Formación de estructuras ramificadas por hidrólisis con (a) agua en relación (1:1), (b) agua en exceso. Fuente: (Gonzalez et al., 1997).

Según (Milea & Bogatu, 2011) y (Gonzalez et al., 1997) un incremento en la relación agua/alcóxido tiene un marcado efecto en los tiempos formación del gel (figura 1-48).

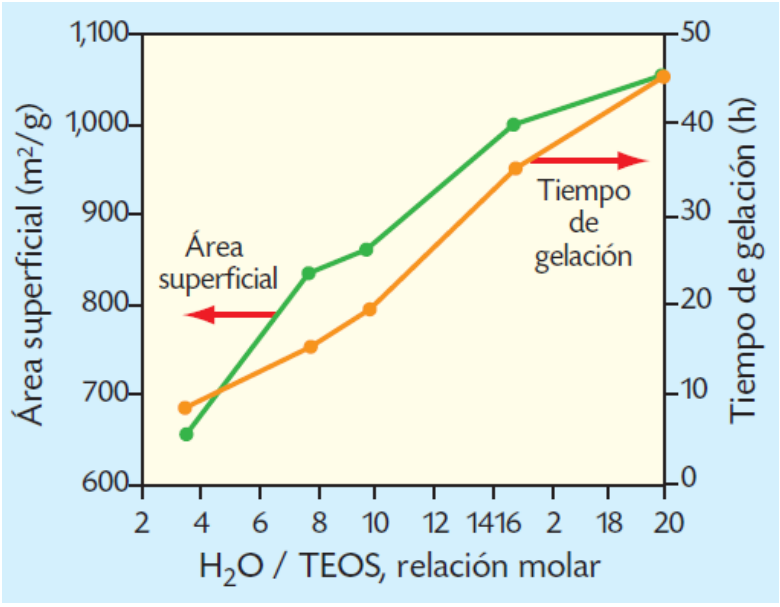


Figura 1-48: Efecto de la relación agua/TEOS sobre el tiempo de gelación y el área superficial del producto de un proceso sol-gel a pH 1.3 y a una temperatura de gelación de $50°C$. Fuente: (Gonzalez et al., 1997).

Se observa además que las relaciones subestequiométricas agua/alcóxido producen poros estrechos, y que las mayores a la estequiométrica dan por resultado poros de mayor diámetro en el óxido sintetizado.

1.5.5.3 Catálisis acida o alcalina (pH)

De acuerdo con (Gonzalez et al., 1997) un proceso sol-gel puede llevarse a cabo en condiciones ácidas ($pH = 1.0 - 6.9$), neutras ($pH = 7.0$) o alcalinas ($pH = 8 - 11$), aclarando que a $pH > 11$ se observa la disolución del óxido de Silicio final en casos en los que se haya empleado un precursor silicato.

Sustancias ácidas como el ácido clorhídrico (HCl), fluorhídrico (HF), sulfúrico (H_2SO_4) acético (CH_3COOH), oxálico ($H_2C_2O_4$), fórmico ($HCOOH$) y alcalinas como el hidróxido de amonio (NH_4OH) y la piridina (C_5H_5N) son las más comúnmente empleadas para catalizar las reacciones de hidrólisis y condensación (principalmente de precursores silicatos) ya estudiadas en detalle, además modifican el pH del medio al proporcionar condiciones ácidas o alcalinas según sea el caso.

Dicho de otro modo, la catálisis ácida aumenta la velocidad de hidrólisis, mientras que la catálisis básica aumenta la velocidad de condensación.

Como se mostró en secciones anteriores los ácidos protonan ligandos alcóxido, convirtiéndolos en mejores grupos salientes, por su parte, los catalizadores alcalinos incrementan el poder nucleófilo de la molécula entrante. Por tanto, el realizar la síntesis bajo un pH determinado puede ser adecuado para controlar el que prevalezcan unas reacciones u otras (Rojas, 2012). Además, (Boonstra & Bernards, 1988; Brinker & Scherer, 1990; Coltrain, Melpolder, & Salva, 1992) concluyeron en sus trabajos que al variar la naturaleza de la sustancia catalizadora y, por tanto, el pH, se producen cambios significativos en los tiempos de gelación, la porosidad, la densidad y el área superficial del material sintetizado.

Para ilustrar de mejor manera lo que se acaba de exponer, la figura 1-49 muestra la incidencia directa que existe entre la velocidad relativa de las reacciones de hidrólisis y condensación con respecto a la variación del pH del sistema.

Es claro que hay una maximización en la cinética de hidrólisis a medida que el pH tiende tanto a 0 como a 14, (con una mejor velocidad a pH ácido) toda vez que a estos rangos los nucleófilos participan activamente en la formación de estados de transición que permiten la formación de productos de sustitución S_N2.

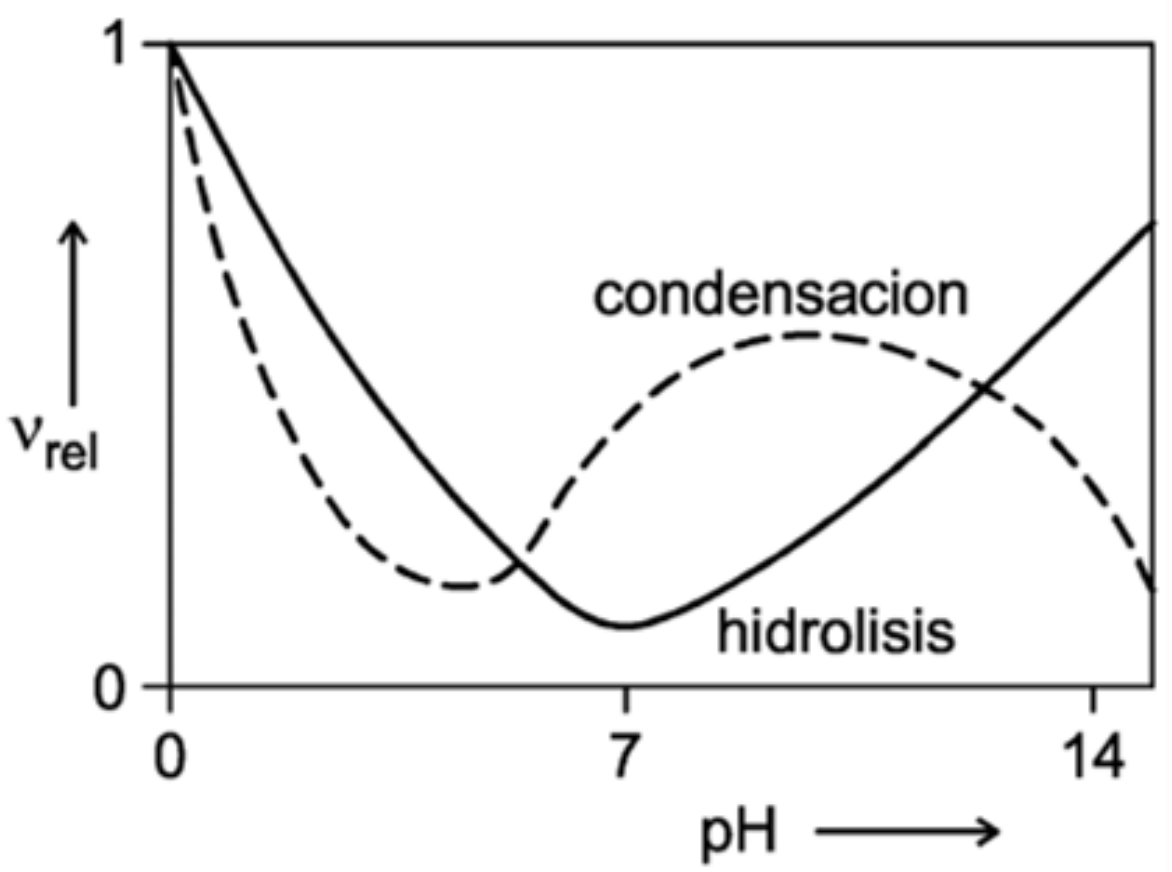


Figura 1-49: Efecto del pH sobre la velocidad de hidrólisis y condensación. Fuente:(Schubert, 2015).

En contraste, la cinética de hidrólisis es mínima a pH neutro (mínimo absoluto en $pH = 7$), este comportamiento también fue descrito por (Coltrain et al., 1992) en su

trabajo sobre hidrólisis de alcóxidos de Silicio. La razón de este hecho es que a pH neutro no hay una significativa concentración de iones hidronio (H_3O^+) (presentes a pH ácido) ni hidroxilo (OH^-) (presentes a pH básico) por lo que no hay nucleófilos que permitan un avance notable del mecanismo S_N2.

Por su parte, la velocidad de reacción de condensación disminuye a medida que el pH tiende a 4.5 donde muestra tener un punto de inflexión a través del cual la cinética crece hasta un pH aproximado de 9, para luego decrecer a medida que el pH tiende a 14 puesto que, como se ya se estableció, a $pH > 11$ se produce la disolución de los productos condensados formados.

El análisis de la tabla 1-11 permite establecer que sin presencia de un catalizador se requieren aproximadamente 1000 horas para la gelación de un sol de TEOS disuelto en etanol, mientras que cuando se usa HCl el tiempo de gelación se redujo a 92 horas, lo que evidencia la marcada influencia que tiene el pH en la etapa de gelación.

Tabla 1-11: Tiempos de gelación en presencia de diferentes catalizadores.

Catalizador	$\boldsymbol{pH}$ inicial	Tiempo de gelación (en horas)
$\boldsymbol{HF}$	1.90	12
$\boldsymbol{HCl}$	0.05	92
$\boldsymbol{HBr}$	0.20	285
$\boldsymbol{HI}$	0.30	400
$\boldsymbol{HNO_3}$	0.05	100
$\boldsymbol{H_2SO_4}$	0.05	106
$\boldsymbol{CH_3COOH}$	3.70	72
$\boldsymbol{NH_4OH}$	9.95	107
Ninguno	5.00	1000

Fuente: (Brinker & Scherer, 1990).

Por otro lado, bajo condiciones ácidas, las partículas en el sol y en el gel son muy uniformes, variando su tamaño entre 0.5 y 3.0 nm, lo que le da a los materiales la

propiedad de ser altamente porosos. Bajo condiciones altamente ácidas existe un predominio de microporos ($< 2\,nm$). A un pH alcalino las partículas formadas poseen un diámetro aproximado de 1 nm. Cuando la reacción se realiza a pH 7, el tamaño de las partículas en el sol se encuentra entre 2.5 y 20 nm y tiene una distribución de tamaño de poro no uniforme (figura 1-50).

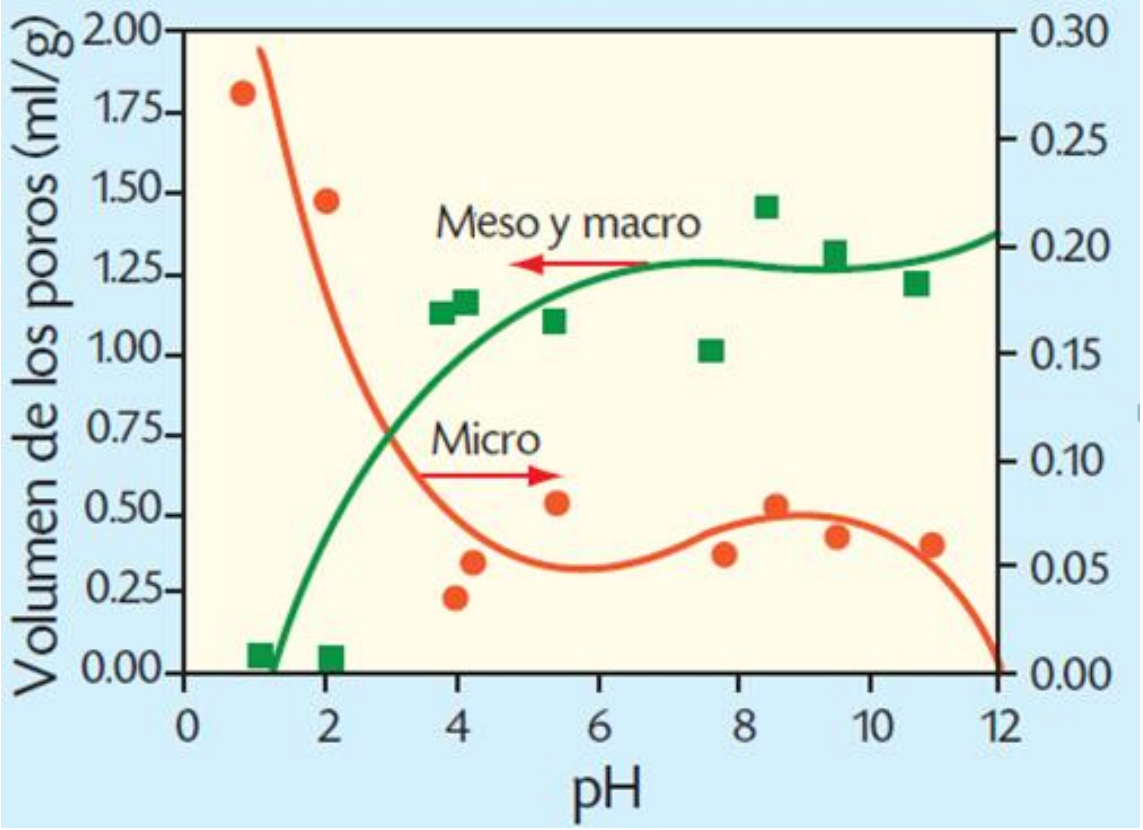


Figura 1-50: Cambios en la porosidad y el volumen de poro en función del pH a una relación constante $H_2O/TEOS$ de 10 y una temperatura de gelación de $50\,°C$.
Fuente: (Lopez, Gomez, Sanchez, Tzompantzi, & Vera, 2001).

La figura 1-51 muestra que el área superficial decrece en conjunto con el incremento en la distribución del tamaño de los poros en la medida en que el pH aumenta. Es importante anotar que los mesoporos ($2\,a\,5\,nm$) y los macroporos ($> 50\,nm$) aumentan a expensas de los microporos ($<\ 2.0\,nm$) si el pH se incrementa.

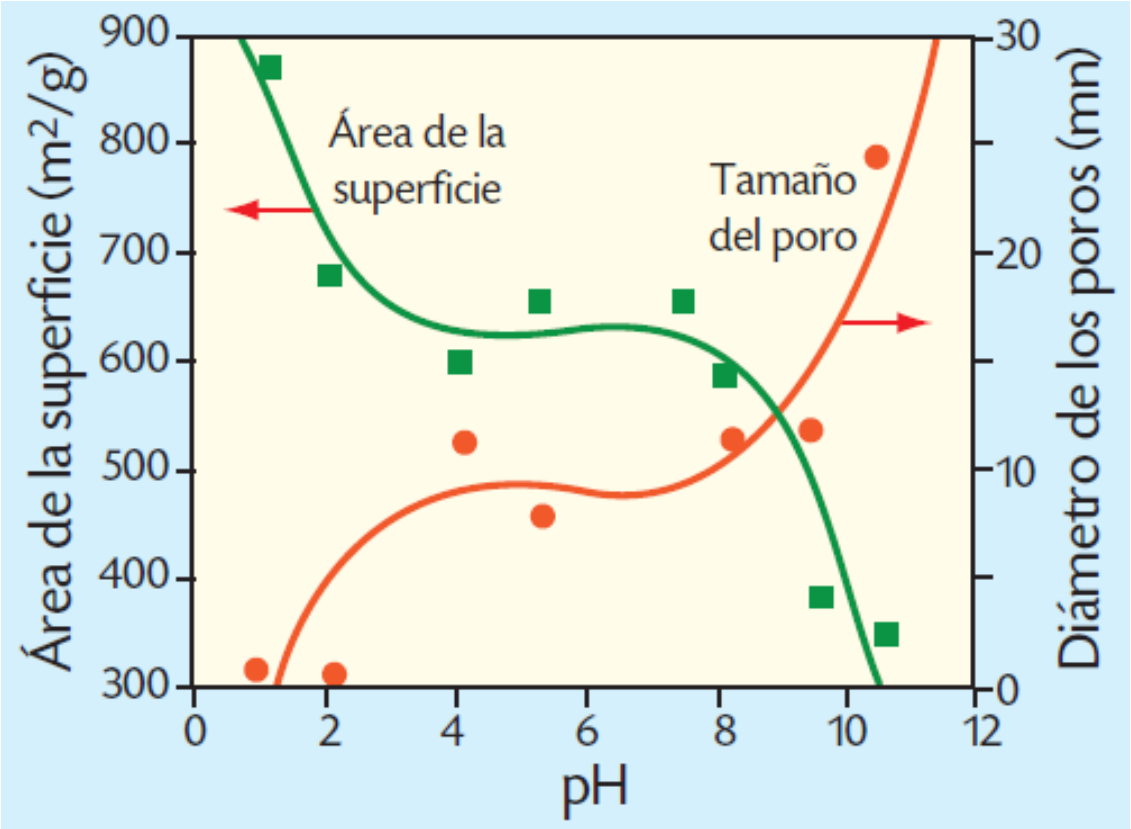


Figura 1-51: Cambios en el área superficial y el tamaño de poro en función del pH a una relación constante $H_2O/TEOS$ de 10 y una temperatura de gelación de $50\,°C$. Fuente: (Lopez et al., 2001).

1.5.5.4 Aditivos químicos

Los aditivos químicos se emplean con el fin de evitar inconvenientes propios del proceso sol-gel. En la sección 1.5.4.1 se explicó que la adición de ligandos bidentados o polidentados disminuye la elevada reactividad de hidrólisis de precursores no silicatos. Se explicó que estos compuestos se enlazan más fuertemente a los centros metálicos por el efecto quelato reemplazando los grupos alcóxido hidrolizables como se mostró en la figura 1-28.

Otro inconveniente ampliamente conocido está relacionado con los tiempos de secado excesivamente largos de los geles (puede llevar semanas, incluso meses

formar un xerogel monolítico). Una alternativa para acelerar la sinéresis es añadir aditivos químicos controladores del secado (DCCA, drying control chemical additives), que modifican la tensión superficial del líquido intersticial, permitiendo la eliminación rápida de los residuos no deseados. Los DCCAs se incorporan a la mezcla inicial antes de la gelificación, y tras un tratamiento calorífico, se obtiene un xerogel sin fracturas (Orcel & Hench, 2008). Los DCCA más comunes son la N,N-dimetilformamida (Adachi & Sakka, 1988), el ácido oxálico (Rojas, 2012) y el etilenglicol (Uchida, Ishiyama, Kato, & Uematsu, 1994).

Se ha encontrado que el uso de uno u otro influye considerablemente en la distribución y tamaño de los poros del producto final, según (Brinker & Scherer, 1990) el ácido oxálico produce una distribución más estrecha y con poros más pequeños en comparación con la formamida, además, estos aditivos también están relacionados con el control de la porosidad del sol generado (figura 1-52).

(Kapridaki & Maravelaki-Kalaitzaki, 2013; Kapridaki et al., 2014) demostraron que el incremento en la concentración de ácido oxálico reduce los tiempos de gelificación del sólido sintetizado como se muestra en la tabla 1-12.

Por su parte, la acción de la formamida en el proceso de la gelificación comienza en el estado líquido induciendo, bajo condiciones de pH ácido, un aumento progresivo del pH de la disolución con el tiempo. El mecanismo que elimina la fracturación todavía no se comprende bien, aunque son plausibles varias explicaciones. La reacción de hidrólisis generalmente es más rápida y completa bajo condiciones ácidas y la tasa media de condensación se maximiza para pH cercano a 4.

Tabla 1-12: Tiempos de gelificación en función de la concentración de ácido oxálico.

Material	Moles de ácido oxálico	Tiempo de gelificación (días)	
		Sistema abierto	Sistema cerrado
1	0.0001	5	35
2	0.017	9	45
3	0.036	5	7

Fuente: (Kapridaki et al., 2014).

Consecuentemente, la adición de formamida en sistemas de catálisis ácida permitirá una hidrólisis eficiente seguida de una condensación rápida cuando la hidrólisis de la formamida aumente el pH de la disolución. De este modo, un efecto de la adición de la formamida debe ser el fortalecimiento del gel. Se realizaron experimentos de difusión central de rayos X (SAXS) uso para investigar las diferencias en la estructura y en la cinética durante la agregación en disoluciones gelificantes con formamida. Esta técnica mide la dependencia angular de la intensidad dispersada por una muestra con una densidad electrónica heterogénea. La agregación de monómeros conduce a cúmulos que pueden describirse como pelotas poliméricas estadísticas. La textura de la disolución en la transición del gel se convierte en más fina cuando aumenta la cantidad de formamida (Fedriani, 2015).

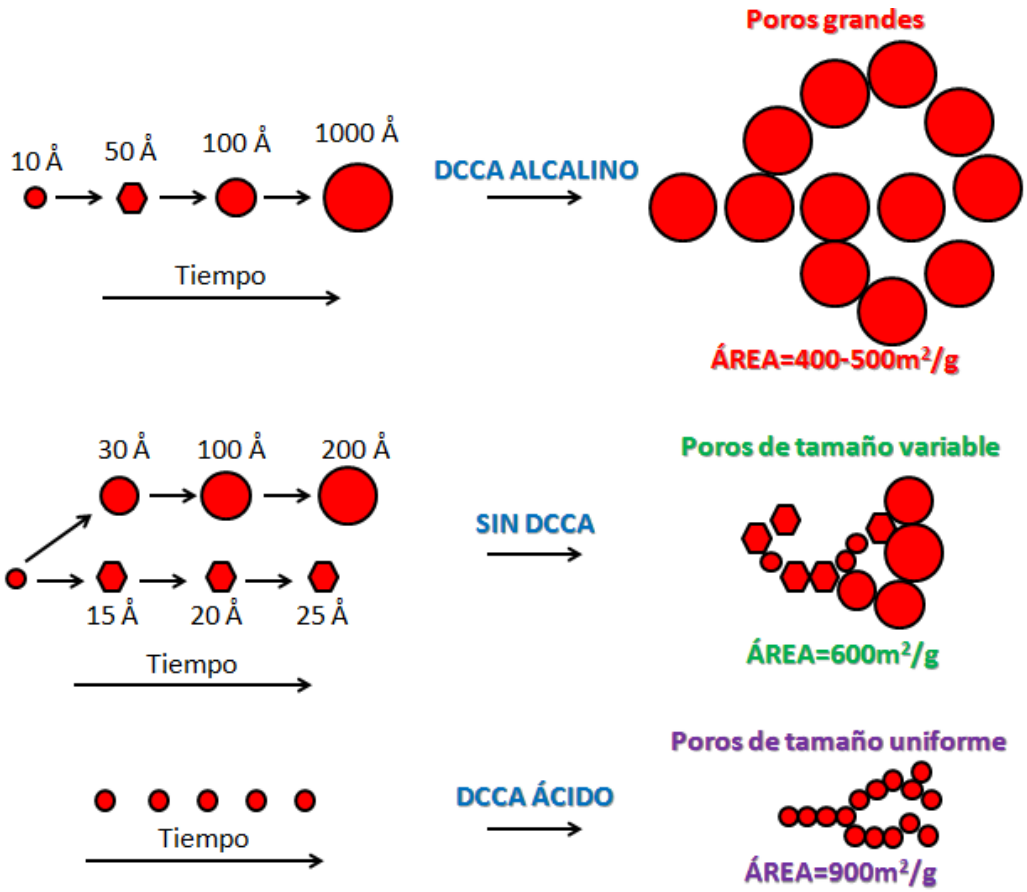


Figura 1-52: Formación de sol con y sin aditivo químico DCCA. Fuente: (Rojas, 2012).

1.5.5.5 Orden en el que se mezclan los precursores

(H.-S. Chen, Huang, & Perng, 2012) definieron en su trabajo, que existen notables diferencias en el producto final cuando al llevar a cabo la síntesis de óxidos mixtos de Titanio y Silicio se realiza ya sea la combinación de dos soles de alcóxidos prehidrolizados o una co-hidrólisis de ambos precursores. En el primer caso, se obtienen, mayoritariamente dominios de TiO_2 separados de los correspondientes a SiO_2. Por su parte, cuando se lleva a cabo la co-polimerización se generan sólidos más homogéneos con enlaces Ti-O-Si de importancia catalítica.

Kapridaki et al., 2014 en su trabajo encontraron que el orden en el que se combinan los precursores de una síntesis sol gel tiene una incidencia directa en las propiedades del material final. Esto es claro si se tienen en cuenta las diferentes velocidades de reacción de hidrólisis que poseen el TEOS y el TTIP, por lo que decidieron agregar el TEOS en el último paso de la reacción, evitando así la formación de precipitados del TTIP.

1.5.5 Gelificación

Con el tiempo, la policondensación de los precursores produce partículas coloidales que se enlazan unas con otras para formar una estructura tridimensional. En este proceso, el catalizador juega un papel importante debido a la carga iónica de las partículas del sol, con una influencia directa en la velocidad de policondensación. Así, a pH bajo, por ejemplo, las partículas de sílice soportan cargas iónicas muy pequeñas por lo que pueden chocar y agregarse formando cadenas, dando lugar al gel polimérico. A otra escala de tamaños, esto sería parecido a un plato de espaguetis. Este efecto se produce cerca del punto isoeléctrico de la sílice, a pH=1.7, donde la carga superficial es nula. En caso contrario, a pH alto, donde la solubilidad es mayor, las partículas crecen en tamaño relativo y disminuyen en número, ya que las más pequeñas se disuelven (curvatura positiva), y la sílice se ubica sobre las partículas más grandes. En este caso, se forma un gel coloidal; a modo de ejemplo visual, este gel es parecido a un bote de guisantes. Una

consecuencia directa de todo lo planteado anteriormente, los geles coloidales serán de menor superficie específica y menor densidad.

El cambio drástico que se produce en el comportamiento reológico es lo que se utiliza para determinar el punto de gelificación del sol. De este modo, Sacks & Sheu, 1987 utilizan un método preciso para determinar el tiempo de gelificación. Miden el módulo complejo de cizalla, el cuál consta de dos contribuciones: una por parte del módulo de pérdidas G'' y una contribución elástica (módulo de almacenamiento G'); el factor de pérdidas ($tan\ d = G''/G'$) muestra en el punto de gelificación, un máximo seguido de un descenso brusco. Utilizando $^{29}Si\ RMN$, (Vega & Scherer, 1989) concluyen que la estructura en el punto de gelificación es muy variable, dependiendo de factores como la concentración, el pH la temperatura, lo que da lugar a diversas tendencias observadas, tales como racimos extensos, coloidal frente a polimérico, y fractal frente a una distribución homogénea de tamaños.

Desde la teoría clásica de la polimerización desarrollada por (Flory, 1941) hasta la geometría fractal moderna y la teoría de percolación, han aparecido diversas explicaciones para esta transición crítica. La teoría de Flory es incompleta, porque no contempla la formación de anillos, lo que implica que la masa del cúmulo aumenta como la cuarta potencia del tamaño, lo que no es realista. La teoría de Percolación permite la formación de anillos, o ciclos cerrados, por lo que no predice una densidad divergente para el cúmulo. La validez de la teoría de percolación reside en su capacidad de predecir el comportamiento de ciertas propiedades físicas cerca del punto de gelificación (módulo elástico, viscosidad, tamaño medio de cluster, distribución de tamaños de cluster, fracción de volumen del gel, etc.) utilizando leyes de escala gobernadas por exponentes críticos. La geometría fractal se basa en una estructura de cúmulo invariante con la escala (un trozo es estructuralmente idéntico a el total) y muestra un descenso en la densidad con el aumento de tamaño del cúmulo. Los objetos fractales viene caracterizados por su dimensión fractal D, que se define a partir de la masa y la superficie fractales por las relaciones, $M \propto R^{Dm}$y$S \propto R^{Ds}$donde M y S son la masa y la superficie del objeto, y R su tamaño medio. La masa y la superficie fractales nunca pueden encontrarse

en la misma escala de longitud. Por lo tanto, Dm toma valores entre 1 y 3, pero no valores enteros que corresponderían a la dimensión euclídea. Estos valores vienen desde $Dm = 1 - 1.5$ que correspondería a un polímero lineal alargado, pasando por $Dm = 1.5 - 2.25$ para polímeros ramificados y dendríticos, hasta cúmulos densos, con $Dm \gg 3$. Por otro lado, los valores de Ds se incrementan desde $Ds \gg 2$ para una superficie suave hasta $Ds \gg 3$ para una superficie rugosa (Fedriani, 2015).

1.5.6 Ventajas e inconvenientes del proceso

Según (Rojas, 2012) entre las principales ventajas del proceso sol-gel se encuentran los siguientes:

- Alta homogeneidad de las disoluciones multicomponentes, geles y materiales obtenidos. Posibilidad de obtener materiales de formas muy variadas: fibras, partículas, esferas, etc. debido a las propiedades reológicas de los soles.
- Baja temperatura de procesado, lo que conlleva: Ahorro de energía. Mínima pérdida por evaporación. Mínima contaminación del aire.
- Obtención de nuevos sólidos cristalinos y no-cristalinos, debido a la posibilidad de controlar y modificar cada etapa del proceso.
- Mejores características de los óxidos obtenidos (área superficial más alta, mayor homogeneidad y pureza, mejor control microestructural de las partículas metálicas, y distribuciones más estrechas de tamaños de partículas y de poros) si se comparan con los obtenidos por los métodos tradicionales de preparación.

Por su parte, los principales inconvenientes son los siguientes:

- Los precursores empleados en procesos sol-gel suelen ser de naturaleza organometálica, lo que eleva considerablemente el costo.
- Presencia de poros residuales.
- Grupos hidroxilo residuales.
- Riesgos de las disoluciones orgánicas.
- Problemas de encogimiento y fractura durante el secado.

1.5.7 Síntesis sol-gel de óxidos mixtos de Titanio y Silicio con fines de restauración

La mayoría de los métodos de prevención y remediación de la meteorización y biodeterioro de rocas calcáreas explicados en la sección 1.4 suelen presentar inconvenientes al momento de ser aplicados.

La limpieza periódica de polvo, suciedad y la remoción de especies biodeteriorantes tiene como principal inconveniente el hecho de que su acción es limitada en el tiempo, debido a que en la matriz de las rocas quedan restos de raíces e hifas que pueden regenerar plantas y talos de líquenes respectivamente, además, las esporas arrastradas por el viento pueden reproducir algas en condiciones favorables. Para erradicar completamente las colonias de organismos la operación debe ser repetida periódicamente, así, existe el riesgo permanente de destruir la superficie del material pétreo dada la invasividad de este método.

Las limpiezas superficiales en ocasiones solo son efectivas con algas, espermatofitas, pteridofitas y no suele producir buenos resultados con líquenes crustáceos ni musgos los cuales se erradican a través de tratamiento químico como la aplicación de biocidas.

El uso de biocidas es una alternativa que implica posibles efectos adversos por contaminación al medio ambiente. Además, se ha encontrado que estas sustancias muestran tener efectos adversos sobre la roca como decoloración, oxidación/reducción de sus componentes, y formación de sales. Al analizar las estructuras químicas ilustradas en la tabla 1-8, se puede establecer que por ser aminas cuaternarias, organofluorados u organoclorados son también sustancias tóxicas para el ser humano (May, 2003).

Así, el dióxido de Titanio (TiO_2), gracias a su alta estabilidad, bajo costo, baja toxicidad, propiedades fotocatalíticas y antimicrobiales es una alternativa de uso en la preservación y conservación de material pétreo de importancia cultural (Almquist & Biswas, 2002; Bergamonti et al., 2013, 2015; Calia et al., 2016; X. Chen & Mao, 2007; Gherardi et al., 2016; Goffredo et al., 2017; La Russa et al., 2012, 2016; Lettieri, Calia, Licciulli, Marquardt, & Phaneuf, 2017; Q. Liu, Liu, Zhu, Zhang, &

Zhang, 2015; Luvidi, Mecchi, Ferretti, & Sidoti, 2014; Munafò et al., 2015; Nakata & Fujishima, 2012; Quagliarini, Bondioli, Battista, et al., 2013; Quagliarini, Bondioli, Goffredo, Cordoni, & Munafò, 2012; Quagliarini, Bondioli, Goffredo, Licciulli, & Munafò, 2013; Quagliarini, Bondioli, Goffredo, Licciulli, et al., 2012; Schneider et al., 2014). La aplicación y desarrollo de este material se remontan al trabajo de Fujishima & Honda, 1972 quienes describieron el fenómeno de la fotólisis electroquímica, la cual, se describe detalladamente en la figura 1-53 y corresponde especialmente a las propiedades fotocatalíticas de la fase anatasa puesto que, cabe decir, este material también puede presentarse en otras formas cristalinas denominadas brukita y rutilo.

Según Banerjee et al., 2014 el mecanismo de reacción relacionado establece que el TiO_2 absorbe energía radiante de longitud de onda superior a la correspondiente al "bandgap" generándose la promoción de los electrones presentes en la banda de valencia hacia la banda de conducción formándose así los denominados pares electrón-hueco.

Estos pares son capaces de catalizar reacciones de oxidación-reducción en la superficie del semiconductor, a continuación, se estudia la reacción que ocurre con una molécula de agua:

$$TiO_2 + h\nu \rightarrow TiO_2(e^- + h^+) \qquad \text{Ecuación 1-39}$$

En la superficie del TiO_2, los huecos reaccionan tanto con una molécula de H_2O adsorbida como con grupos OH^- para formar radicales hidroxilo ($OH^\bullet$):

$$h^+ + H_2O \rightarrow HO^\bullet + H^+ \qquad \text{Ecuación 1-40}$$

$$h^+ + OH^- \rightarrow HO^\bullet \qquad \text{Ecuación 1-41}$$

Por su parte, los electrones en exceso de la banda de conducción reaccionan con el oxígeno molecular para formar radicales superóxido y peróxido de hidrógeno

$$e^- + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet -} \qquad \text{Ecuación 1-42}$$

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2 \qquad \text{Ecuación 1-43}$$

Tanto el radical superóxido como el peróxido de hidrógeno generan más radicales hidroxilo mediante las siguientes reacciones:

$$2O_2^{\bullet -} + H_2O_2 \rightarrow 2\,HO^{\bullet} + OH^- + O_2 \qquad \text{Ecuación 1-44}$$

$$H_2O_2 + O_2^{\bullet -} \rightarrow OH^- + O_2 + HO^{\bullet} \qquad \text{Ecuación 1-45}$$

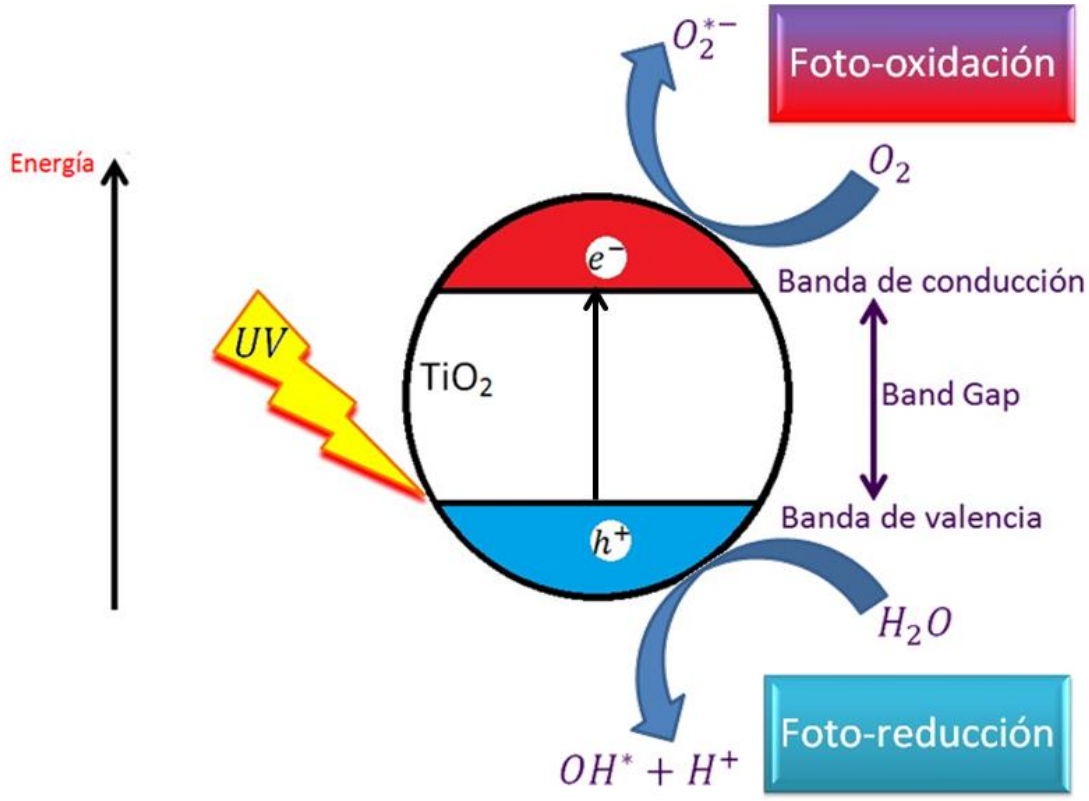


Figura 1-53: Representación del comportamiento fotocatalítico del TiO_2. Fuente: El autor, 2015.

$$H_2O_2 + e^- \rightarrow OH^- + HO^{\bullet} \qquad \text{Ecuación 1-46}$$

En último término, el radical hidroxilo $(HO^{\bullet})$ al ser una especie poderosamente oxidante ($E^{\circ} = 2.8\,V$) es capaz de degradar contaminantes de naturaleza orgánica como se muestra en la ecuación 1-47 (Fujishima, Rao, & Tryk, 2000).

$$HO^{\bullet} + materia\ org\acute{a}nica \rightarrow xCO_2 + yH_2O \qquad \text{Ecuación 1-47}$$

En síntesis, las propiedades antimicrobianas del TiO_2 se deben a los radicales ($HO^{\bullet}$) dada su reactividad no selectiva, la cual le permite afectar directamente a las macromoléculas de las células. Dado que la membrana fosfolipídica celular

bacteriana cumple un papel importante en los procesos de respiración, es una de las estructuras más sensibles a ataque oxidativo directo toda vez que esta puede ser descompuesta en componentes más sencillos tales como aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos. El TiO_2 es capaz también de lograr la oxidación/reducción de la coenzima A (CoA) intracelular lo que produce la perdida de la capacidad de respirar a la célula bacteriana llevándola a la muerte (Markowska-Szczupak, Ulfig, & Morawski, 2011).

El uso de nanopartículas de dióxido de Titanio como recubrimiento de construcciones se ha llevado a cabo sobre morteros, hormigón, baldosas y pavimentos exteriores durante su proceso de fabricación, produciendo no sólo superficies autolimpiantes sino también sustratos con propiedades mecánicas mejoradas (Jun Chen & Poon, 2009; Karatasios et al., 2010; Maravelaki-Kalaitzaki, Agioutantis, Lionakis, Stavroulaki, & Perdikatsis, 2013; Nazari & Riahi, 2011; Diamanti et al., 2008; Lackhoff, Prieto, Nestle, Dehn, & Niessner, 2003; Poulios, Spathis, Grigoriadou, & Delidou, 2013). Sin embargo, su aplicación en la conservación superficial de monumentos, impone varias restricciones con respecto a la síntesis y la aplicación de los productos autolimpiantes (Luís Pinho & Mosquera, 2011). En primera medida los materiales aplicados deben ser sintetizados a través de rutas de síntesis simplificadas, que en la medida de lo posible no impliquen tratamientos adicionales como el calentamiento durante aplicaciones in situ en los monumentos o construcciones de edificios. En segundo lugar, se prefieren recubrimientos transparentes y estables en protección de los monumentos, ya que cumplen con los requisitos estéticos impuestos con el fin de conservar la apariencia de la construcción. Diferentes estrategias relativas a la aplicación de dióxido de Titanio en superficies han sido reportadas recientemente en la literatura. Estos incluyen el uso de dispersiones coloidales acuosas de nanopartículas de dióxido de Titanio (Gherardi et al., 2016; Goffredo et al., 2017). Sin embargo, algunas de estas estrategias pueden implicar inconvenientes notables relacionados tanto con los parámetros estéticos como con la adhesión entre revestimientos y sustratos. Sobre todo, por el color blanco típico de las nanopartículas. Además, debido a la afinidad

química limitada entre los sustratos de piedra y los productos, éstos últimos se eliminan fácilmente de las superficies, disminuyendo así su vida útil (C. Kapridaki, L. Pinho & P. Maravelaki-Kalaitzaki, 2017; Sierra-Fernandez, Gomez-Villalba, Rabanal, Fort, & Fort, 2017; Subba, Subrahmanyam, & Boule, 2004).

Es por lo anterior que, a pesar de las ventajas que presenta este material, debe tenerse en cuenta que sus propiedades mecánicas, área superficial, y estabilidad térmica pueden ser mejorados si se incorpora en soportes tales como óxido de lantano (Sibu, Kumar, Mukundan, & Warrier, 2002), óxido de cerio (Sibu et al., 2002), óxido cuproso (D. Liu et al., 2012), óxido férrico (D. Liu et al., 2012), alúmina (Carl Anderson & Bard, 1997), zeolitas (Takeda, Torimoto, Sampath, Kuwabata, & Yoneyama, 1995; Y. Xu & Langford, 1995; Yiming Xu & Langford, 1997), carbón activado (Torimoto, Ito, Kuwabata, & Yoneyama, 1996) o sílica (Alemany et al., 1997; C. Anderson & Bard, 1995; Arai, Tanaka, & Khlaifat, 2006).

Normalmente se prefiere este último debido a que es un material capaz de enlazar un amplio rango de sustratos de partículas física y químicamente diversas en su red tridimensional, por lo que mejora las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 (Morris, Stroudiz, Merzbacheri, & Rolison, 1999).

De acuerdo con Rasalingam et al., 2014 y Momeni, Saghafian, Golestani-Fard, Barati, & Khanahmadi, 2017 aunque la mayoría de soportes muestran tener una gran eficiencia, el dióxido de Silicio, es especialmente apropiado por su porosidad, deseable para la dispersión del catalizador, a su cualidad de ser inerte a la radiación UV, y por el hecho de mejorar la hidrofobicidad del mismo. Además, evita que se dé la recristalización de anatasa en otras fases menos activas fotocatalíticamente como el rutilo (G. Liu et al., 2009; Oki et al., 2007).

De acuerdo con Seriani, Pinilla, Cereda, Vita, & Scandolo, 2012, Davis & Liu, 1997; Dutoit, Göbel, Schneider, & Baiker, 1996; Jung & Park, 2004; Malinowska, Walendziewski, Robert, Weber, & Stolarski, 2003; Yamashita et al., 1998 la adición de dióxido de Silicio incrementa la actividad fotocatalítica del dióxido de Titanio siempre que estén enlazados químicamente, ya que consideran que esta actúa como adsorbente de las sustancias que se desea degradar, mejorando así la

eficiencia en la remoción de contaminantes altamente tóxicos y no biodegradables presentes en el aire.

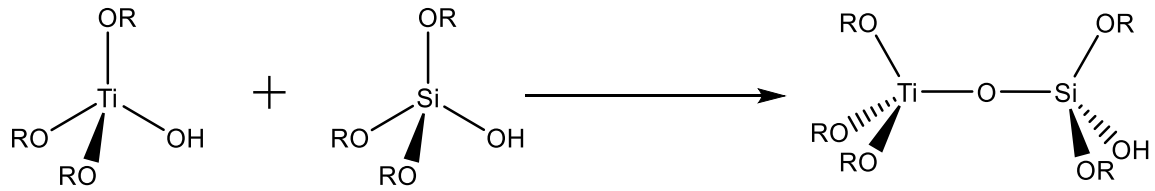
Debe aclararse que en virtud de estas rutas de síntesis se pueden obtener dos tipos de interacción entre dominios de óxido de Silicio y Titanio, el primero, de naturaleza física, se da a través de fuerzas de Van Der Waals débiles y, el segundo, por unión a través de enlace químico de átomos de oxígeno, Silicio y Titanio (Ti-O-Si) el cual, tal como lo establece Kibombo, Peng, Rasalingam, & Koodali, 2012 es el sitio activo de mayor importancia fotocatalítica del óxido mixto. Por lo tanto, la estrategia de síntesis debe enfocarse, principalmente, en la obtención de estos enlaces químicos. como lo sustentan (Baiker, Dollenmeier, Glinski, & Reller, 1987; Cauqui, Calvino, Cifredo, Esquivias, & Rodríguez-Izquierdo, 1992; Imamura, Tarumoto, & Ishida, 1989; Ko, Chen, & Weissman, 1987; Neumann, Chava, & Levin, 1993; Niwa, M., Sago, M., Ando, H., & Murakami, 1981; Rajadhyaksha & Knözinger, 1989; Rieck & Bell, 1986; Vogt et al., 1988).

Las propiedades físicas y químicas que exhiben los materiales híbridos de Titanio y Silicio, dependen, entre otras, de su composición y grado de homogeneidad. Así, se han desarrollado diferentes estrategias de síntesis como la coprecipitación, deposición química de vapor, impregnación, sol-gel, etcétera (Aguado, Vangrieken, Lopez-Muñoz, & Marugan, 2006).

La síntesis sol-gel de óxidos mixtos de Titanio y Silicio implica el uso de precursores basados en alcóxidos de los dos elementos. Normalmente se utilizan el TEOS como precursor de Silicio y alcóxidos de Titanio entre los que se incluyen, TBOT (Q. Liu et al., 2015; Peña-Alonso, Téllez, Rubio, & Rubio, 2006), TPOT (Licciulli et al., 2011), TEOT (Agartan, Kapusuz, Park, & Ozturk, 2013) o TTIP (Yunqi Li et al., 2014).

El objetivo principal durante la síntesis es, fundamentalmente, controlar la velocidad de reacción de los precursores de Titanio, la cual, como ya se mencionó, es 10^5 veces más alta que la de los precursores de Silicio, cuya estructura normalmente corresponde a la de los ilustrados en la figura 1-44.

K. Kamiya, S. Sakka, 1974 y B. E. Yoldas, 1980 reportaron los primeros trabajos sobre la síntesis de óxidos mixtos de Titanio-Silicio en los que sustentan la aplicación de precursores de TEOS y tetraetoxido de Titanio, los cuales, se hidrolizan en condiciones determinadas que permitan la heterocondensación de ambos elementos formando un enlace Ti-O-Si:



Una manera general de obtener los enlaces del óxido mixto a través del proceso sol-gel se considera a continuación:

$$Ti(OC_4H_9)_4 + 4\,H_2O \rightarrow Ti(OH)_4 + 4\,C_4H_9OH \quad \text{(Ecuación 1-48)}$$

$$Si(OC_2H_5)_4 + 4\,H_2O \longrightarrow Si(OH)_4 + 4\,C_2H_5OH \quad \text{(Ecuación 1-49)}$$

$$Ti - OH + Ti - OH \longrightarrow Ti - O - Ti + H_2O \quad \text{(Ecuación 1-50)}$$

$$Si - OH + Si - OH \longrightarrow Si - O - Si + H_2O \quad \text{(Ecuación 1-51)}$$

$$Ti - OH + Si - OH \longrightarrow Ti - O - Si + H_2O \quad \text{(Ecuación 1-52)}$$

Las ecuaciones 1-48 y 1-49 corresponden a hidrólisis estudiadas en detalle en las secciones 1.5.4.1 y 1.5.4.2. Las reacciones 1-50 y 1-51 se relacionan con homocondensaciones, mientras que la reacción 1-52 es una heterocondensación que da origen al óxido mixto de Titanio y Silicio.

Una vez se produce el establecimiento de cadenas entrecruzadas, se obtiene un hidrogel que debe ser secado de forma cuidadosa con el fín de producir un xerogel del óxido mixto. Una vez se alcanza una temperatura de 200-300°C se observa que las partículas de xerogel se tornan de color negro como se ilustra en la figura 1-56. Normalmente, un xerogel se somete a un proceso de calcinación a temperaturas comprendidas entre 500°C y 600°C que permiten la eliminación completa de la materia orgánica correspondiente a los solventes utilizados durante la fase de hidrólisis y heterocondensación, dando lugar a un sólido de gran transparencia.

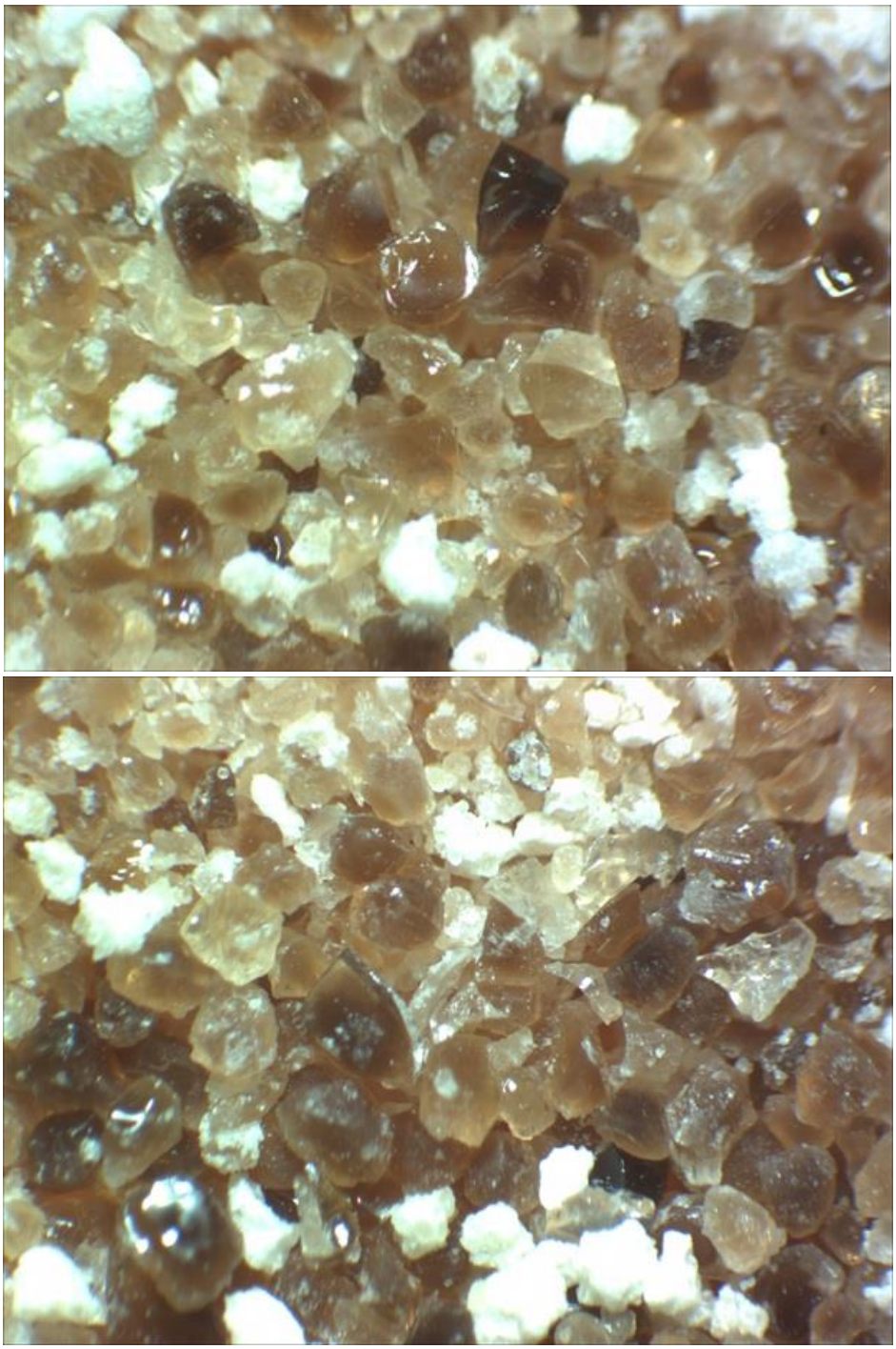


Figura 1-54: Restos de materia orgánica en partículas de xerogel de Titanio y Silicio en etapas iniciales de calcinación. Fuente: El autor, 2017.

(Brinker & Scherer, 1990)En términos de la termodinámica relacionada con el proceso sol-gel de obtención de óxido mixto de Titanio y Silicio, se debe tener en cuenta la energía libre G cuya expresión es la siguiente:

$$G = H - TS \qquad \text{(Ecuación 1-53)}$$

Donde H es la entalpía, T es la temperatura y S la entropía del sistema. Cuando se lleva a cabo el proceso de gelificación, se forman redes tridimensionales que reducen la entropía dada la tendencia al orden que supone el enlazamiento de los átomos de Titanio, Silicio y Oxígeno al formar los agregados cristalinos. Lo anterior supondría el incremento de la magnitud de G, y, en consecuencia, sería un indicativo de que el proceso no es espontaneo, sin embargo, los autores establecen que el incremento de la entalpía relacionada con el contacto de las partículas se sobrepone a la disminución de la entropía y, por tanto, el valor neto de la energía libre disminuye.

1.6 Técnicas instrumentales de caracterización de materiales

1.6.1 Espectrometría infrarroja FTIR

La espectrometría FTIR es una técnica que permite la identificación de materiales desconocidos (análisis cualitativo). Tiene muchas ventajas en la caracterización de materiales puesto que no es destructiva de la muestra, permite obtener espectros en cuestión de segundos y es mecánicamente simple de manejar.

El principio de esta técnica se ilustra a continuación:

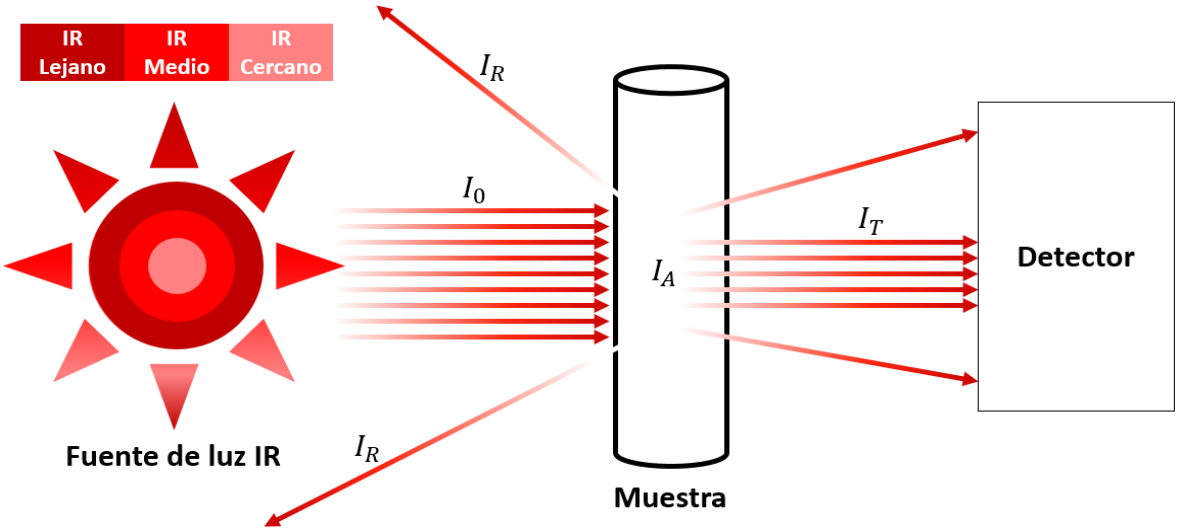


Figura 1-55: Absorción, transmisión y reflexión de la radiación infrarroja al interactuar con una muestra. Fuente: El autor, 2015.

En principio se hace incidir radiación infrarroja a través de una muestra (I_0) que dependiendo de su longitud de onda puede clasificarse como cercana, media o lejana (tabla 1-13), siendo la región media la más importante en el análisis fisicoquímico del deterioro pétreo patrimonial.

Como se observa, pueden ocurrir tres fenómenos, el primero es la reflexión de la radiación incidente (I_R), el segundo es la absorción por parte de la muestra (I_A) y el tercero es la transmisión de la radiación que llega al detector (González Milà, 2005). Este último genera una representación gráfica llamada interferograma que es una

señal que no puede ser interpretada de manera directa (figura 1-56), por lo que utiliza un proceso matemático basado en la transformada de Fourier para decodificarla en forma de un espectro que relaciona el número de onda de la radiación (inverso de la longitud de onda) con la transmitancia de la muestra, la cual se define como la relación entre la radiación incidente y la transmitida:

$$T = \frac{I_0}{I_T} \qquad \text{(Ecuación 1-54)}$$

Tabla 1-13: Clasificación de la radiación infrarroja según su longitud de onda.

Radiación	Longitud de onda ($\boldsymbol{nm}$)	Número de onda ($\boldsymbol{cm^{-1}}$)
IR Lejano	$50000\text{-}1x10^6$	$200 - 10$
IR Medio	$2500 - 50000$	$4000 - 200$
IR Cercano	$700 - 2500$	$14285.7 - 4000$

Fuente: (González Milà, 2005).

La radiación infrarroja no posee la energía suficiente como para causar transiciones electrónicas, en cambio, produce vibraciones y rotaciones en los enlaces químicos de las moléculas. Debido a que estas poseen una simetría única y un arreglo cristalino determinado se encuentra que los espectros generados por el detector son únicos para cada molécula.

La transmitancia de una muestra está relacionada con la absorbancia de la siguiente forma:

$$A = -\log T \qquad \text{(Ecuación 1-55)}$$

Por lo tanto, la absorbancia es una cantidad adimensional que se puede definir como:

$$A = -\log \frac{I_0}{I_T} \qquad \text{(Ecuación 1-56)}$$

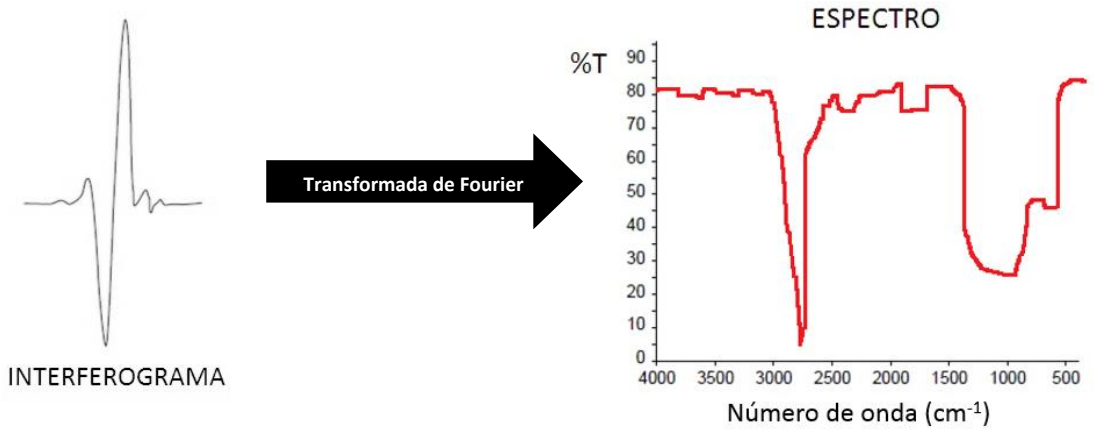


Figura 1-56: Representación esquemática de la generación de un espectro a partir de un interferograma. Fuente: El autor, 2015.

Por su parte, la ley de Beer-Lambert establece que la absorbancia está directamente relacionada con otras variables como se muestra:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \qquad \text{(Ecuación 1-57)}$$

Donde ε es una propiedad unica de cada muestra llamada absortividad molar cuya unidad es $(L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1})$, c es la concentración de la muestra en (mol/L) y l es el largo de la celda que contiene la muestra expresado en (cm).

1.6.2 Difracción de rayos X XRD

Descubierta en 1912 por el físico alemán Max Von Laue, la difracción de rayos X es una técnica que se utiliza para elucidar estructuras cristalinas de compuestos químicos tanto orgánicos como inorgánicos. Esto gracias a que cada sustancia muestra tener un único patrón de difracción.

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética cuyo rango energético y de longitudes de onda asociadas se ilustra en la figura 1-57. Pueden ser producidos a partir de un bombardeo de un blanco metálico con un haz de electrones de alta energía, por impacto de una sustancia con un haz primario de rayos X con el fín de producir otro haz de fluorescencia de rayos X, por fuentes radiactivas o por fuentes de radiación sincrotrón.

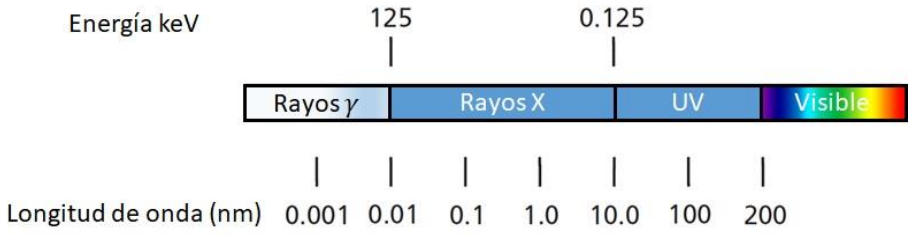


Figura 1-57: Ubicación de los rayos X en el espectro electromagnético. Fuente: El autor 2017.

El fundamento de la XRD se basa en el análisis de la radiación transmitida por la materia después de haber sido incidida.

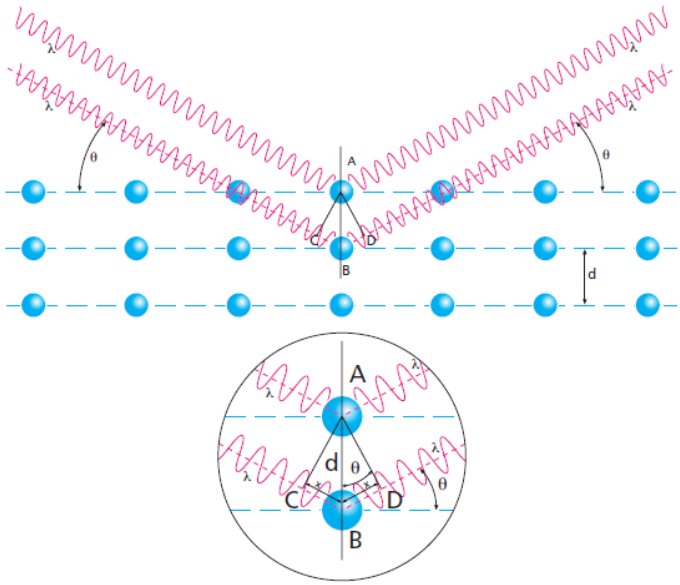


Figura 1-58: Representación gráfica de la difracción de rayos X a través de los átomos de un cristal. Fuente: El autor, 2017.

Cuando la radiación X atraviesa una muestra de materia, el vector eléctrico de la radiación interactúa con los electrones de sus átomos produciendo difusión. Cuando los rayos X son difundidos por el entorno ordenado de un cristal existe una disminución en la intensidad de la radiación incidente que se produce por dos

mecanismos fundamentales, absorción y dispersión o “scattering”, siendo esta última la que representa mayor interés para nuestros estudios.

Además, hay interferencias tanto constructivas como destructivas entre los rayos dispersados porque las distancias entre los centros de difusión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación produciéndose la difracción de rayos X en diferentes direcciones, así, la distancia entre los picos dentro de un difractograma proporciona información suficiente acerca de los planos de reflexión los cuales están directamente relacionados con la estructura misma de la materia (figura 1-58) (Vila, 1993).

En otras palabras, sólo una cierta fracción de la intensidad de luz atraviesa la muestra sin que se produzcan cambios en su energía llegando el detector donde se produce una representación gráfica de la estructura cristalina la cual se conoce como difractograma.

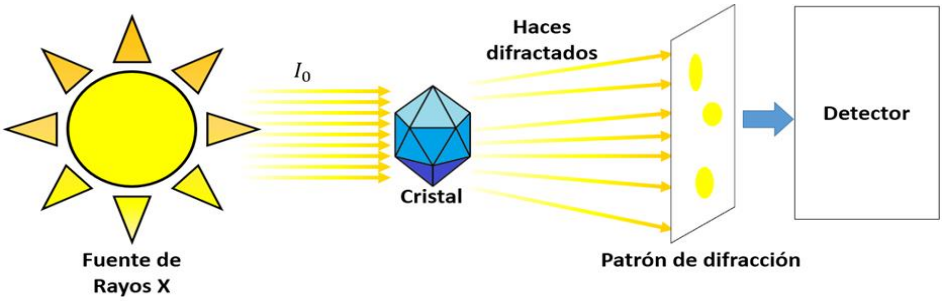


Figura 1-59: Esquema general de un ensayo de Difracción de Rayos X. Fuente: El autor, 2015.

Para llevar a cabo un análisis de difracción de rayos X, la muestra debe ser molida hasta obtener un polvo fino que permita que el haz de luz incidente atraviese el material y se cumpla la condición de Bragg cuya definición está basada en la siguiente ecuación matemática:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \qquad \text{(Ecuación 1-58)}$$

Donde n es un número entero relacionado con la cuantización de la luz, λ la longitud de onda, d es la distancia interplanar, y θ es el ángulo de difracción del haz de luz

incidente. Así, los difractogramas se obtienen una vez que la fuente de luz de rayos X ha efectuado un barrido sobre toda la muestra (en términos de θ o 2θ) con una alta precisión en las medidas de intensidad atenuada luego de la incidencia.

La elucidación de los cristales suele ser llevada a cabo de forma empírica, a través de bases de datos que contienen más de 100,000 difractogramas o simplemente a través de la literatura científica.

1.6.3 Espectrometría de absorción atómica AAS

La espectrometría de absorción atómica (abreviada como AAS) se aplica para determinar la presencia de más de 50 metales y metaloides, los cuales pueden ser detectados cuantitativamente incluso a nivel de trazas. Sus principales ventajas son: facilidad de uso, gran sensibilidad, selectividad y límite de detección que ofrece. Por todo lo anterior, ésta técnica ha ganado un lugar importante en el campo del análisis científico.

La técnica de AAS se basa principalmente en la longitud de onda de absorción específica que tiene un elemento determinado. Los átomos absorben longitudes de onda características de la radiación incidente.

Los elementos metálicos o metaloides en solución acuosa se vaporizan y atomizan térmicamente a través de una llama, la cual se produce por ignición de un gas o mezcla de gases combustibles. Un espectro de luz de un elemento específico (su fuente proviene de una lámpara de cátodo hueco) es irradiada a través de una celda de atomización, y una cierta longitud de onda es filtrada a través de un monocromador. La diferencia en la intensidad entre los haces de luz de la muestra y la de referencia produce una señal que es directamente proporcional al número total de átomos libres presentes en la muestra que se está analizando. Se construye además una curva de calibración usando soluciones patrón con concentraciones conocidas del analito bajo las mismas condiciones de tratamiento que la muestra original.

El tipo de llama a utilizar en un análisis de AAS depende del analito que se esté analizando, así las llamas que se usan más comúnmente son las compuestas por

aire/acetileno (2200-2400°C). En el caso de En el caso de elementos que conforman óxidos resistentes al calor como el aluminio, Silicio, vanadio y Titanio, se usa una llama compuesta de acetileno-óxido nitroso (2600-2800°C) dado que provee un ambiente químico, térmico y óptico más favorable. La llama de hidrógeno aire (2000-2500°C) ofrece ciertas ventajas cuando se analizan metales alcalinos fácilmente atomizables como cesio, rubidio, potasio y sodio.

1.6.4 Microscopia estereoscópica

El término estereoscopía se refiere a cualquier técnica de grabación de la información visual tridimensional o a la creación de la ilusión de profundidad en una imagen. La ilusión de profundidad en una fotografía o película bidimensional se genera mostrando una imagen distinta a cada ojo. El estereoscopio, inventado por el científico británico Sir Charles Wheatstone en 1840, es el aparato que presenta la doble imagen que se mezcla en nuestro cerebro como una sola representación estereoscópica en tres dimensiones.

Es un dispositivo muy simple que posee cuatro espejos, ubicados en forma tal que permiten desviar las imágenes correspondientes a cada ojo puestas una al lado de la otra de tal manera al verse sobrepuestas dan el efecto estereoscópico o tridimensional; para ajustarse al tamaño de distintas imágenes el dispositivo tiene un eje que modifica el grado de separación. Este aparato sustituye el cruzar los ojos para ver fotos o videos estereoscópicos, que para muchos que es algo difícil y/o incomodo (Turner, 1981).

1.6.5 Determinación de conductividad

La conductividad es la capacidad que tiene una solución acuosa de conducir corriente eléctrica. La concentración relativa de iones (portadores de carga), su concentración total, su valencia y la temperatura de medición son los factores que inciden en su medida.

Las soluciones de la mayoría de ácidos, hidróxidos y sales fuertes son relativamente buenas conductoras. Por otro lado, las soluciones de compuestos químicos que prácticamente no se disocian muestran ser malas conductoras de la electricidad.

La conductancia “G” cuya unidad es el Siemens, se define como el recíproco de la resistencia “R” cuya unidad es el Ohm. Es la medida que se lleva a cabo en el laboratorio entre dos electrodos químicamente inertes y espacialmente fijados. Dado que G es directamente proporcional al área de superficie del electrodo A en cm^2, e inversamente proporcional a la distancia entre los electrodos L, en cm a través de una constante de proporcionalidad k tal que:

$$G = k(A/L) \qquad \text{(Ecuación 1-59)}$$

Se define precisamente a k como la conductividad. Siendo los microSiemens por cm (µS/cm) o los miliSiemens por metro (mS/m) su unidad en el Sistema Internacional de Unidades.

1.6.6 Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido, SEM (scanning electron microscope) es una técnica ampliamente aplicada, fácil de utilizar e interpretar, de gran utilidad y casi indispensable para el estudio de las características texturales de un sinnúmero de materiales. La gran profundidad de foco de este microscopio hace que se puedan observar rasgos muy pequeños e irregulares, que no pueden ser analizados con un microscopio óptico convencional.

Un microscopio electrónico de barrido puede alcanzar hasta 300000 aumentos y consta esencialmente de un dispositivo (pistola o cañón) que emite un haz de electrones a los que se aplica un voltaje que varía entre 2 y 30 KV. Cuando el haz choca con la superficie de la muestra algunos electrones son reflejados como retrodispersados, BSE (backscattered electrons) y otros se liberan como electrones secundarios de baja energía, SE (secundary electrons). Los electrones retrodispersados y los secundarios son recogidos por un contador de centelleo (colector) que emite un pulso de luz a la llegada del electrón. La luz emitida es reconvertida a una señal eléctrica y ampliada por el fotoamplicador, que pasa a un

video amplificador y posteriormente a la pantalla. Por lo tanto, se pueden obtener dos tipos de imágenes: de electrones secundarios y retrodispersados.

Además de los dos tipos de imágenes que se pueden obtener (BSE y SE), el impacto del haz de electrones con la muestra genera rayos X que se pueden utilizar para realizar microanálisis de los componentes elementales de la roca. Cuando los electrones colisionan con los electrones de los átomos de las capas más internas de la muestra, los saltos electrónicos de los electrones de las capas más externas a las 28 internas provocan una radiación de rayos X característica de los átomos irradiados. La radiación pasa por un detector y la señal resultante es dividida por un analizador multicanal. Este sistema que se conoce como EDS (energy dispersive spectrometry) compara las longitudes de onda o la energía de los rayos X con las que emiten los patrones de los distintos elementos. El estudio de microscopia con electrones secundarios (SE) permite caracterizar tridimensionalmente la textura del material analizado, el tamaño de grano, la ordenación de los cristales, el aspecto interno y externo que presentan, la morfología de los poros, etc. Las muestras analizadas o estudiadas con este modo de trabajo se deben recubrir con un elemento conductor: oro y paladio con el fin de mejorar la emisión de electrones.

Para recubrir la muestra con estos elementos se usa un evaporizador de alto vacío.

1.6.7 Análisis de Fluorescencia de Rayos X por energía dispersiva (ED-XRF)

La fluorescencia de rayos X por energía dispersiva es un método analítico para determinar la composición química de gran variedad de materiales que pueden encontrarse en estado sólido o líquido.

Sus principales ventajas incluyen rapidez, precisión y el hecho de que es una técnica no destructiva de la muestra, de la cual, normalmente se requieren cantidades mínimas y su preparación es simple.

Se aplica en diversos campos que incluyen a la industria de polímeros, la investigación farmacéutica, plásticos, alimentos, metalurgia, mineralogía y geología entre muchas otras. Su espectro elemental comprende elementos del sodio hasta el uranio, con límites de detección en el orden de las partes por millón. Normalmente

la precisión y reproducibilidad de esta técnica mejora en el análisis de átomos con altos números atómicos.

En principio, la muestra de interés es irradiada con rayos X, los elementos presentes en la muestra emitirán radiación fluorescente de rayos X con energías discretas (equivalentes a colores del espectro visible) las cuales son características para cada elemento. La medición de las energías emitidas permite la determinación de los elementos que están presentes en la muestra (análisis cualitativo). Por su parte, la medición de las intensidades de la radiación emitida es útil para determinar la concentración de cada elemento presente en la muestra (análisis cuantitativo).

El clásico modelo del átomo consta de un núcleo que alberga partículas cargadas positivamente llamadas protones y partículas neutras conocidas como neutrones, los electrones se hallan girando en capas u orbitales alrededor del núcleo. La capa más interna se conoce como orbital K, seguido por las capas L, M etc. a su vez en la medida en que nos alejamos del núcleo la capa y le tendrá 3 sub capas conocidas como L_I, L_{II} y L_{III}. A su vez la capa M tiene 5 sub capas M_I, M_{II} y M_{III}, M_{IV}, M_V. La capa K contiene máximo 2 electrones, la capa L 8 y la capa M 18. La energía de 1 electrón depende de la capa que ocupe, y del elemento al que pertenezca. Cuando se irradia un átomo, las partículas como fotones de rayos X y electrones con suficiente energía pueden expulsar un electrón del átomo como se ilustra:

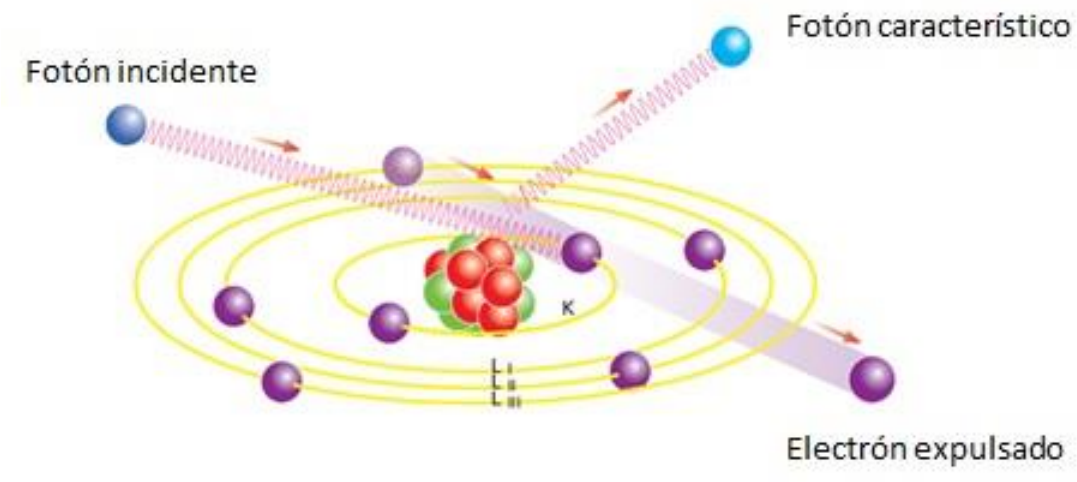


Figura 1-60: Expulsión de un electrón de la capa K de un átomo por acción de un fotón incidente de rayos X. Fuente: El autor, 2017.

Tal expulsión produce una vacancia electrónica que desestabiliza al átomo y causa la transferencia de un electrón de la capa L para suplirla. Este reordenamiento causa la emisión de un fotón de rayos X. La energía asociada con este fotón emitido depende del gradiente energético que existe entre la capa L y la capa K. Dado que cada átomo tiene niveles de energía específicos, es de esperar que la radiación emitida sea única. De hecho, un átomo puede emitir más de un fotón debido a que se pueden generar diferentes vacancias electrónicas, por lo que el conjunto de radiaciones emitidas puede ser consideradas como una huella dactilar del elemento.

1.6.8 Análisis de área superficial por fisisorción de nitrógeno

La adsorción de nitrógeno a 77K es una técnica ampliamente utilizada en la determinación del área superficial de materiales porosos. Fue desarrollada en 1937 por los científicos Stephen Brunauer, Paul Emmet y Edward Teller (Brunauer & Emmett, 1937). Su principio se basa en la determinación de la adsorción física de nitrógeno sobre la superficie de un material sólido, calculando la cantidad de adsorbato que corresponde a una capa monomolecular. Esta adsorción es el resultado de las fuerzas de Van Der Waals entre las moléculas de adsorbato y las del material. La temperatura de este tipo de ensayos suele ser la del nitrógeno líquido. Los datos obtenidos son tratados a través de la ecuación:

$$\frac{1}{\left[V_a\left(\frac{P_0}{P}-1\right)\right]}=\frac{C-1}{V_m C}\cdot\frac{P_0}{P}+\frac{1}{V_m C} \qquad \text{(Ecuación 1-60)}$$

Donde P es la presión parcial del absorbato en equilibrio con la superficie a 77.4K en pascales. P_0 es la presión de saturación del adsorbato en pascales. V_a es el volumen del gas adsorbido en mililitros a temperatura y presión estándar, es decir, a $T = 273.15K$ y $p = 1.013x10^5$ pascales. V_m es el volumen en mililitros de gas adsorbido que produce una monocapa aparente sobre la superficie del material. C es una constante adimensional que se relaciona con la entalpia de adsorción del adsorbato sobre la superficie de la muestra. Al final, se obtiene una gráfica que relaciona el valor de BET, $\frac{1}{\left[V_a\left(\frac{P_0}{P}-1\right)\right]}$ con la presión relativa $\frac{P}{P_0}$ la cual, se encuentra

usualmente en un rango de $0.05 < \frac{P}{P_0} < 0.3$ en el que las gráficas BET obtenidas tienen un comportamiento lineal. La pendiente tiene un valor de $\frac{C-1}{V_m C}$, y el intercepto es igual a $\frac{1}{V_m C}$. Una vez se lleva a cabo el respectivo análisis de regresión lineal, los datos se consideran aceptables si el coeficiente de correlación, r^2 es mayor que 0.995. A partir de estos datos se pueden calcular V_m y C.

$$V_m = \frac{1}{A + I} \qquad \text{(Ecuación 1-61)}$$

$$C = 1 + \frac{A}{I} \qquad \text{(Ecuación 1-62)}$$

Donde A es la pendiente de la recta obtenida e I, corresponde al intercepto.

Finalmente, el área superficial total corresponderá a:

$$S = \frac{V_m N a}{V} \qquad \text{(Ecuación 1-63)}$$

Donde V_m es el volumen del gas adsorbido cuando toda la superficie está cubierta por una capa monomolecular de gas, N es el número de Avogadro y a es el área de sección transversal de una molecula de gas en metros cuadrados y V es el volumen molar del gas (Sing, 2001; Thommes, 2010).

2. METODOLOGÍA

En este capítulo se trata, en la sección 2.1, la metodología que se empleó en el análisis fisicoquímico y espectroscópico del grado de deterioro del material pétreo del baluarte de Santo Domingo. Los datos obtenidos sirvieron como antecedente para proponer un método de remediación a través un óxido mixto de Titanio y Silicio como recubrimiento autolimpiante con fines de restauración cuya síntesis y caracterización se explica en la sección 2.2. Además, en la sección 2.3 se describen detalladamente la evaluación de propiedades fotocatalíticas. Por último, la determinación de resistencia a ambientes marinos y la resistencia mecánica que otorgan a muestras de roca se encuentra en las secciones 2.4 y 2.5 respectivamente.

2.1 Análisis fisicoquímico y espectrofotométrico de la meteorización del Baluarte de Santo Domingo

2.1.1 Muestreo

Con el fín de evaluar el grado de deterioro fisicoquímico que presenta el material pétreo del Baluarte de Santo Domingo, cuya ubicación es $10°25'26.82"N$ y $75°33'14.64"O$ (figura 2-1), se llevó a cabo la comparación de muestras de roca coralina meteorizada (en adelante RCM) con muestras de roca coralina fresca (en adelante RCF). La muestra de RCM se obtuvo a través del raspado con espátula metálica estéril de la superficie externa del monumento, se depositó en un recipiente plástico, y posteriormente fue llevada al laboratorio para su posterior estudio.

Las muestras de RCF fueron compradas en la cantera Corpisos en el municipio de Turbaco-Bolívar. Una cantidad aproximada de 2 kg fue pulverizada en un molino de esferas de acero con el fin de llevar a cabo análisis de fisicoquímicos y espectrofotométricos. Por otro lado, se cortaron muestras de RCF en forma cúbica de tal manera que tuvieran 2 pulgadas de arista (figura 2-2) para poder llevar a cabo los recubrimientos con el óxido mixto de Titanio y Silicio y efectuar las pruebas de capacidad autolimpiante según la norma ISO 10678:2010, de resistencia mecánica

contempladas en la norma NTC 220 y ensayos de determinación de la resistencia a la cristalización de sales estipulados en la norma española UNE-EN-12370:1999.

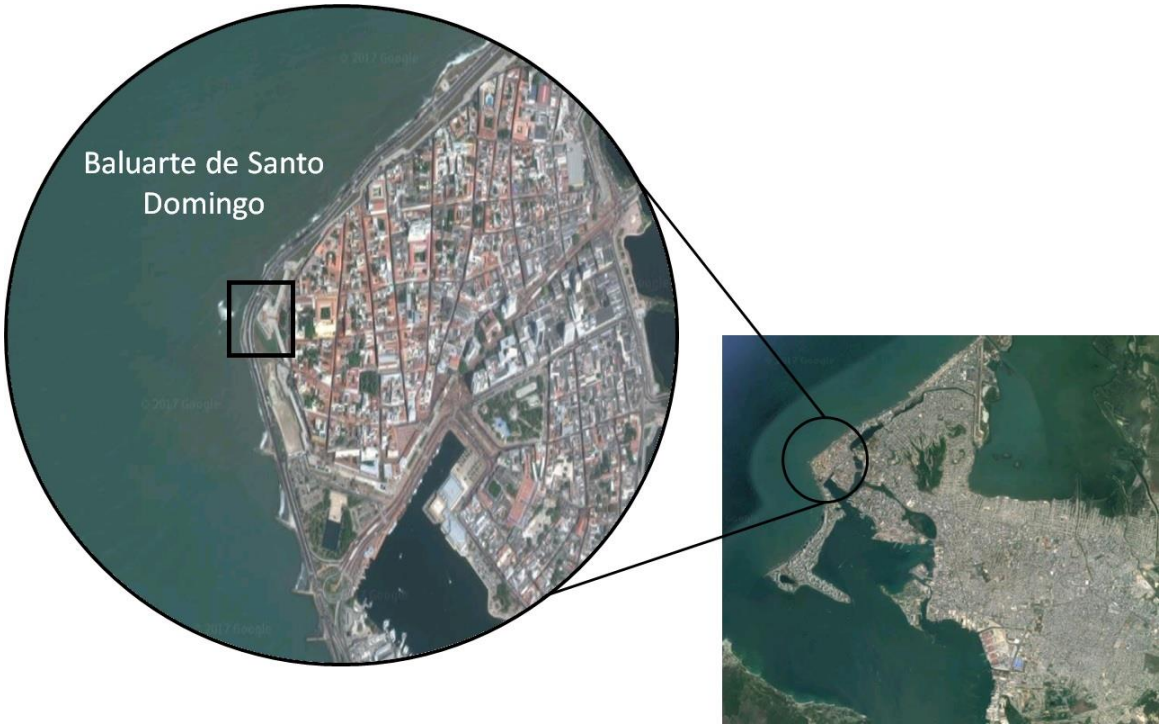


Figura 2-1: Mapa que ilustra la ubicación del Baluarte de Santo Domingo en la ciudad de Cartagena-Colombia. Fuente: Google Earth.

Figura 2-2: Muestra de RCF de 2 pulgadas de lado. Fuente: El autor, 2015.

2.1.2 Análisis por espectrometría infrarroja de reflectancia total atenuada FTIR-ATR

Para la obtención de espectros FTIR-ATR de los materiales de RCF y RCM se procedió del mismo modo para sendas muestras, pulverizándolas hasta obtener un polvo muy fino, luego se tomó una cantidad determinada y se ubicó en un portamuestras y posteriormente se analizó en un equipo $FTIR - ATR$ marca Thermo Fischer Scientific modelo Nicolet iS10 (figura 2-3), con una resolución de 0.85 cm^{-1} y con un barrido de 500 a 4000 cm^{-1}. Este análisis se llevó a cabo con el fin de analizar la presencia e intensidad de picos de la fase calcita del carbonato de calcio que, como ya se ha dicho, es el componente principal de las rocas conformantes del lienzo amurallado de la ciudad de Cartagena. Lo anterior permitirá evidenciar la ocurrencia de meteorización fisicoquímica y biológica.

Figura 2-3: Espectrómetro FTIR-ATR Thermo Scientific Nicolet iS10. Fuente: Google imágenes, 2017.

La figura 2-4 muestra los modos de vibración del grupo carbonato en fase calcita en virtud de su simetría plana D_{3h} relacionados con los picos característicos de este ion (Henry, Watson, & John, 2017). Así, ν_1 corresponde al modo de vibración de tensión

o estiramiento simétrico, el cual, es activo en el espectro infrarrojo por elongación sincronizada de los oxígenos enlazados al carbono. El modo vibracional asimétrico de tensión fuera del plano ν_2 es aquel en el que el átomo de carbono se mueve por encima (+) y por debajo (-) del plano de la molécula. ν_3 muestra la denominada tensión asimétrica activa en el infrarrojo por el estiramiento causado por el grupo carbonilo. Finalmente ν_4 es el modo simétrico de tijereo o flexión en el plano (Shanmukhaprasad G., Subramanian, V.K., Palanisamy, 2013).

Los números de onda relacionados con estos modos vibracionales se listan en la tabla 2-1 junto con otras fases cristalinas frecuentes para el grupo carbonato.

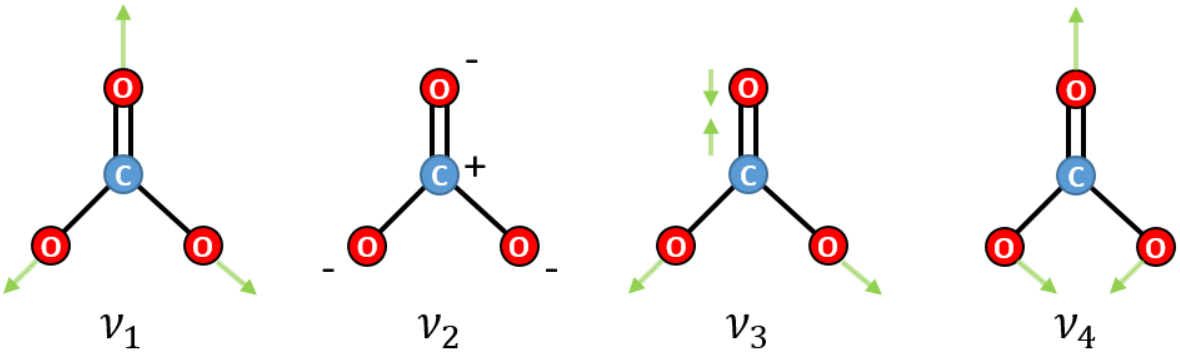


Figura 2-4: Modos de vibración del grupo carbonato en fase calcita. Fuente: El autor, 2015.

Tabla 2-1: Frecuencias de vibración IR características del carbonato de calcio en sus tres formas cristalinas.

Mineral	Frecuencias vibracionales del ion CO_3^{-2}			
	$\nu_1\ (cm^{-1})$	$\nu_2\ (cm^{-1})$	$\nu_3\ (cm^{-1})$	$\nu_4\ (cm^{-1})$
Calcita	1070	875	1426	712
Aragonita	1082	859	1485	712, 699
Vaterita	1085, 1070	870, 850, 830	1490, 1420	750

Fuente: (Barbosa et al., 2007; Trezza & Scian, 2013)

Normalmente la banda relacionada con ν_4 es alargada y de intensidad media, ν_2 por su parte, es un pico característico alargado de intensidad fuerte y, por último, ν_2 muestra ser un pico muy ancho y muy fuerte.

Ji, Ge, Balsam, Damuth, & Chen, 2009 sustentan que normalmente aparecen frecuencias a 2626 y 3020 cm^{-1} que corresponden a combinaciones de los modos de vibración ya explicados.

2.1.3 Análisis por difracción de rayos X XRD

En este análisis se pulverizaron las muestras de RCM y RCF, luego, los polvos finos se colocaron en un portamuestras, dispersándolos de tal manera que al momento de hacer incidir el haz de rayos X, se cumpliera la ley de Bragg de la reflexión para todos los espaciados.

El equipo usado fue un difractómetro de rayos X PANalytical X´Pert PRO MPD, con una posición de inicio y final de 10° y 80° respectivamente, radiación monocromática de Cu, $\lambda_{k_{\alpha 1}}$=1,54060 Å, barrido continuo a paso angular de 0.02° durante 45 segundos, se usó un monocromador de germanio y una potencia de radiación de 30 mA, 45 kV.

Figura 2-5: Difractómetro de rayos X PANalytical X´Pert PRO MPD. Fuente: Laboratorio de Física, Universidad Nacional de Colombia, 2017.

El análisis de difractogramas de rayos X se llevó a cabo con el fin de establecer la presencia de carbonato de calcio en fase cristalina calcita. Los picos obtenidos fueron comparados con los correspondientes a un difractograma patrón de calcita simulado a través del Software PowerCell versión 2.4 (Anexo 1), cuyos ángulos 2 theta, índices de miller y estructuras tridimensionales se obtuvieron a partir de datos recuperados de la *Crystallography Open Database* y la *American Mineralogist Crystal Structure Database*. Además, se llevó a cabo la comparación, a través del Software especializado MAUD versión 2.78 de la Universidad de Trento, Italia, con el objetivo de encontrar la correspondencia entre difractogramas, su grado de desviación del patrón. Además, la utilidad de esta técnica en el presente trabajo radicó en el hecho de que es posible establecer el grado de deterioro de roca meteorizada a través de la intensidad de picos.

2.1.4 Análisis por espectrometría de absorción atómica AAS

Los análisis fueron llevados a cabo tomando un peso de muestras en un rango comprendido de $(0.3 - 0.5g)$, luego se llevó a cabo su digestión en $20\ mL$ de ácido nítrico (HNO_3) $1N$ calentando y agitando la solución obtenida, a la que se le agregó luego ácido nítrico concentrado, las mezclas se dejaron reposar, se filtraron, y el sobrenadante se llevó al equipo de absorción atómica marca Thermo Scientific iCE 3000 (figura 2-6), donde se tomó la lectura de absorbancia con la lámpara de calcio (previa preparación de una curva de calibración con estándares de calcio).

En el presente trabajo se aplicó la espectrometría de absorción atómica con el objetivo de caracterizar el grado de deterioro de una muestra de RCM por comparación de su contenido de calcio con una muestra de RCF.

Figura 2-6: Espectrómetro de Absorción Atómica Thermo Scientific iCE 3000. Fuente: Laboratorio de prestación de servicios, Universidad de Cartagena, 2017.

2.1.5 Obtención de microfotografías por microscopia estereoscópica

Para la obtención de microfotografías estereoscópicas de las muestras de RCM y RCF se usó un microscopio estereoscópico marca NIKON SMZ445 es cual se acopló a una cámara especializada para la digitalización de las imágenes a través del software AMSCOPE versión 6.0 (figura 2-7).

Las muestras fueron colocadas en los objetivos de los microscopios sin mayor tratamiento y observadas directamente a través de los oculares.

En el presente trabajo se generaron imágenes estereoscópicas tanto de materiales meteorizados de RCM, como de materiales frescos de RCF con el fin de diferenciar superficialmente su morfología y evidenciar el avanzado estado de deterioro que alcanzan los materiales pétreos una vez se han meteorizado y biodeteriorado.

Figura 2-7: Microscopio estereoscópico Nikon SMZ445 acoplado a una cámara digital AMSCOPE. Fuente: El autor, 2016.

2.1.6 Análisis por fluorescencia de Rayos X ED-FRX

Se analizaron muestras de RCF y RCM en espectrómetros de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva de marcas SHIMADZU EDX-700HS y PANalytical - Axios FAST. El análisis elemental semi-cuantitativo se basó en la intensidad de los picos de fluorescencia de los diversos elementos. Con el objetivo de garantizar homogeneidad se llevaron a cabo los ensayos sobre muestras pulverizadas y previamente secadas durante 24 horas.

Figura 2-8: Espectrómetro de fluorescencia de Rayos X marca SHIMADZU EDX-700HS. Fuente: Google imágenes, 2017.

2.1.7 Análisis de conductividad de rocas

Las muestras tanto de RCM y RCF fueron maceradas hasta obtener un polvo muy fino, luego, se hicieron pasar por un tamiz malla 100. En ambos casos se pesaron en una balanza analítica y se llevaron a un horno eléctrico marca memmert, en donde se secaron en sendos crisoles a 120°C por 12 horas.

Una vez secas las muestras de roca pulverizada, se tomaron 1.6 g y se suspendieron en 80 mL de agua desmineralizada, las soluciones formadas se agitaron en planchas de agitación magnética por 2 días.

Las suspensiones fueron filtradas y sobre el lixiviado se realizaron las medidas de conductividad con un conductímetro marca HANNA HI87314, acoplado a una sonda de conductividad marca HANNA HI76302, los cuales se ilustran en la figura 2-9.

La conductividad se midió en los lixiviados de ambos tipos de rocas a diferentes temperaturas a saber, 0°C, 10°C, 20°C, 30°C, 40°C y 50°C.

En el presente trabajo se llevará a cabo la medida de la conductividad en muestras de RCF y RCM con el fin de establecer el grado de deterioro de esta última, se espera que posea una mayor conductividad por efecto de su exposición a los contaminantes atmosféricos altamente corrosivos a través de las reacciones explicadas en secciones anteriores.

Figura 2-9: Conductímetro portátil marca HANNA HI87314 acoplado a una sonda de conductividad marca HANNA HI76302. Fuente: El autor, 2015.

2.1.8 Determinación de cloruros

La determinación de cloruros se llevó a cabo a través de una titulación volumétrica realizada de acuerdo con la norma ASTM C 471M-01.

Se pesaron en balanza analítica 20 gramos de las muestras pulverizadas y tamizadas, tanto de RCM como de RCF y se suspendieron en 150 mililitros de agua desionizada.

Se calentaron a una temperatura controlada de 80 grados centígrados por una hora con agitación moderada. Se filtraron al vacío las soluciones y los residuos fueron lavados con 3 porciones de 20 mililitros de agua desmineralizada caliente. Se adicionaron dos gotas de indicador de fenolftaleína 0.5% al lixiviado, luego gota a gota solución de hidróxido de sodio 0.1 N hasta desarrollar un tono fucsia muy tenue, se agregó luego HNO_3 0.1 N gota a gota hasta lograr que el lixiviado se tornara incoloro.

El volumen completo de los lixiviados se transfirió cuantitativamente a sendos erlenmeyers de 250 mililitros y se les agregaron 10 gotas de cromato de potasio.

Las soluciones resultantes se titularon con nitrato de plata R.A $0.0141\ N$. El cloruro de plata (AgCl) resultante se precipita cuantitativamente antes de formarse el color rojo del cromato de plata (Ag_2CrO_4).

La comparación del contenido de cloruros entre las muestras mencionadas permitió establecer la ocurrencia de los indeseables efectos de subflorescencia que estos iones causan por la cercanía que tiene el monumento con el mar caribe, así, esta medición proporcionó información acerca del avance del deterioro salino.

2.2 Síntesis sol-gel y caracterización del óxido mixto de Titanio y Silicio

2.2.1 Síntesis sol-gel del óxido mixto

El óxido mixto de Titanio y Silicio fue preparado como se ilustra en la figura 2-10, usando TEOS ($TEOS$, Sigma-Aldrich, 98%) y TTIP (Sigma-Aldrich, 97%) como precursores de Silicio y Titanio respectivamente. Agua desionizada (H_2O) como promotor de hidrolisis, etanol absoluto grado analítico ($EtOH$, Merck) como solvente común TEOS/agua, ácido clorhídrico fumante (HCl, Merck, 37%) como catalizador, ácido acético (Chemí, 99%) como agente regulador de la velocidad de reacción de TTIP y ácido oxálico dihidratado (Chemí, 99%), como agente controlador de secado y coadyuvante en la fijación del material híbrido sobre la superficie de materiales pétreos ensayados gracias a la formación de oxalato de calcio.

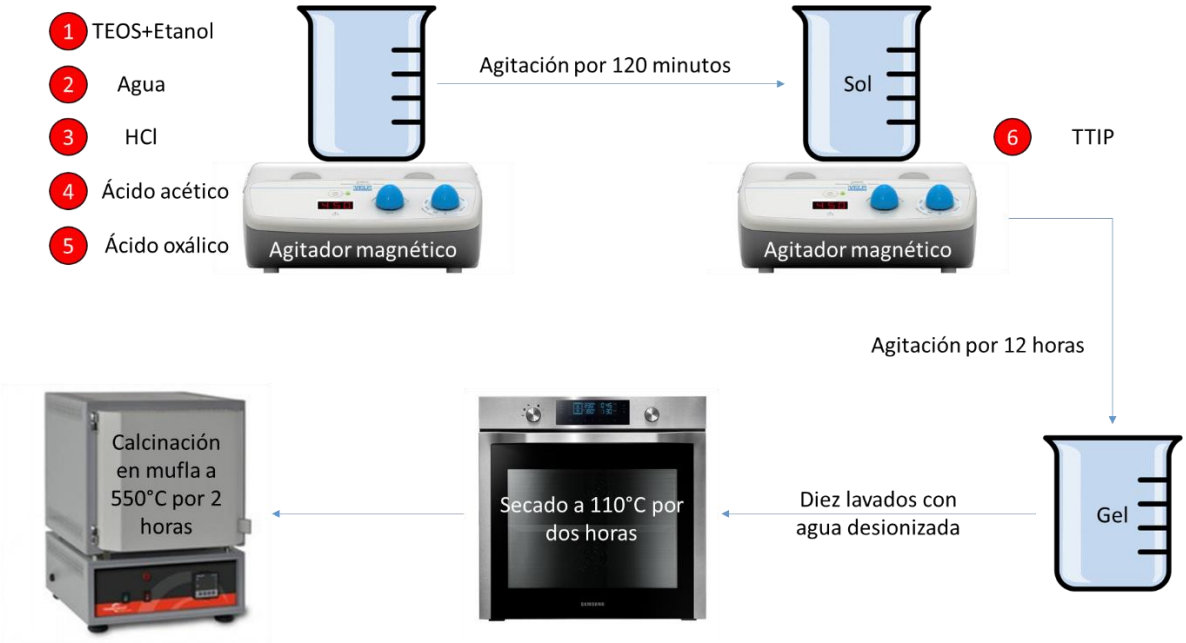


Figura 2-10: Montaje experimental aplicado en el proceso de síntesis del óxido mixto.

La relación molar aplicada en este ensayo de $TEOS/EtOH/H_2O/Ox/HCl/CH_3COOH/TTIP$ fue $1:5.6:4:0.020:0.157:0.085$. En principio se llevó a cabo la

hidrólisis ácida de TEOS durante 120 minutos en una solución preparada de agua, etanol, ácido clorhídrico, ácido acético y ácido oxálico dihidratado a temperatura ambiente a $pH = 2.0$. Posteriormente, se adicionó TTIP disuelto en etanol y se obtuvo un sol ligeramente amarillo que se dejó en agitación de 100 rpm y se dejó envejecer por doce horas.

El gel transparente obtenido fue sometido a diez procesos de lavado sucesivos con porciones de 200 mL de agua destilada con el fín de eliminar solventes residuales como etanol y propanol producidos en etapas de hidrólisis ácida de precursores tal como se explica en las figuras 1-20 y 1-32, posteriormente se secó en un horno eléctrico marca memmert a 110°C por 24 horas obteniéndose un xerogel transparente que se dejó enfriar a temperatura ambiente y luego se calcinó a 550°C por dos horas con el fin de eliminar completamente la materia orgánica y lograr la obtención de agregados cristalinos que permitieran su caracterización instrumental.

Por otro lado, la aplicación del óxido mixto como recubrimiento autolimpiante de muestras de RCF se llevó a cabo luego de un proceso de lavado de probetas de dos pulgadas de lado (figura 2-2) con agua desionizada con el fin de eliminar restos de polvo, luego, fueron secadas en horno a 60°C por 22 horas hasta masa constante, la cual, fue asegurada hasta que la diferencia entre dos pesadas consecutivas no excediera el 0.1%. Se aplicaron capas de sol de óxido mixto a través de un proceso de cepillado y las probetas se dejaron secar a temperatura ambiente. La aplicación del material en forma de sol se llevó a cabo a través de un cepillo de cerdas directamente y de forma repetida hasta alcanzar una masa constante de (±0.1%) (Bergamonti et al., 2015; Kapridaki et al., 2014).

2.2.2 Caracterización del óxido mixto

2.2.2.1 Análisis de microscopia estereoscópica

Para la obtención de microfotografías estereoscópicas del óxido mixto de Titanio y Silicio se usó un microscopio estereoscópico marca NIKON SMZ445 es cual se

acopló a una cámara especializada para la digitalización de las imágenes a través del software AMSCOPE versión 6.0 (figura 2-7).

Las muestras fueron colocadas en los objetivos de los microscopios sin mayor tratamiento y observadas directamente a través de los oculares con un acercamiento de 3.5X.

En el presente trabajo se generaron imágenes estereoscópicas tanto de los alcogeles, como de los xerogeles secados y posteriormente calcinados con el fin de diferenciar superficialmente su morfología y evidenciar la transparencia de su estructura.

2.2.2.2 Análisis de espectroscopia infrarroja (FTIR) y de reflectancia difusa ATR.

Este análisis se llevó a cabo con el fin de analizar la presencia e intensidad de picos relacionados con enlaces Ti-O-Si de importancia fotocatalítica los cuales se listan en la tabla 2-2. Para la obtención de espectros FTIR del óxido mixto de Titanio y Silicio, se pulverizó la muestra hasta obtener un polvo muy fino, se tomó una cantidad aproximada de $20\,mg$ y se combinó con aproximadamente $100\,mg$ de bromuro de potasio KBr, la mezcla se prensó hidráulicamente obteniéndose una pastilla, que se ubicó en un portamuestras y posteriormente se analizó en un equipo $FTIR$ marca Thermo Scientific modelo Nicolet 6700 (figura 2-11), con una resolución de 0.85 cm^{-1} y con un barrido de 500 a 4000 cm^{-1}.

El análisis FTIR-ATR se realizó directamente sobre la muestra siguiendo el mismo proceso de preparación de muestra enunciado en la sección 2.1.2.

Figura 2-11: Espectrómetro FTIR Thermo Scientific Nicolet 6700. Fuente: Facultad de Ciencias Exactas, Universidad de Cartagena, 2017.

Tabla 2-2: Principales modos de vibración de enlaces en el óxido mixto de Ti-O-Si.

Número de onda (cm^{-1})	Modo vibracional	Referencias
400-678	Elongación simétrica Ti-O-Ti	(Nur, 2006; Pabón Gelves et al., 2013)
790-806	Estiramiento simétrico Si-O-Si	(G.Orcel, J.Phalippou 1986)
910-967	Elongación del enlace Ti-O-Si	(Gao & Wachs, 1999; Kapridaki & Maravelaki-Kalaitzaki, 2013; Nur, 2006; Pabón Gelves et al., 2013; Robert & Liu, 1997; Tellez, Rubio, Rubio, Morales, & Oteo, 2004; Dutoit, Schneider, & Baiker, 1995; Jung & Park, 2000)

Tabla 2-2 (Continuación)

1070-1098	Estiramiento asimétrico Si-O-Si	(Soult, Carter, Schreiber, Burgt, & Stiegman, 2002)
1400, 2856, 2920	Vibraciones C-H	(Amlouk, El Mir, Kraiem, & Alaya, 2006)
3410	Estiramiento Si-OH	(Kapridaki et al., 2014; Luís Pinho & Mosquera, 2011)

2.2.2.3 Análisis de difracción de rayos X (XRD)

En este análisis, la muestra de óxido mixto pulverizado y fino se colocó en un portamuestras, y se dispersó de tal manera que al momento de hacer incidir el haz de rayos X, se cumpliera la ley de Bragg de la reflexión para todos los espaciados.

El equipo usado fue un difractómetro de rayos X PANalytical X´Pert PRO MPD (figura 2-5), con una posición de inicio y final de 10° y 80° respectivamente, radiación monocromática de Cu, $\lambda_{k_{\alpha 1}}$=1,54060 Å, barrido continuo a paso angular de 0.02° durante 45 segundos, se usó un monocromador de germanio y una potencia de radiación de 30 mA, 45 kV.

2.2.2.4 Análisis por fisisorción de Nitrógeno (BET)

Se llevó a cabo el análisis de área superficial a través de fisisorción de nitrógeno de una muestra de 0.6136 g del óxido mixto, previamente activada a 110°C, en un equipo Analizador Acelerado de Área Superficial y Porosimetría (ASAP 2020) marca Micromeritics que se ilustra en la figura 2-12.

Se aplicó una presión relativa en un rango de 0.05-0.30 Pa, la temperatura del análisis fue de 77.35 K, el tiempo de desgasificación de nitrógeno grado 5 fue de dos horas, los resultados se expresaron en términos de área superficial BET

multipuntos. La finalidad de este ensayo consistió en determinar el área superficial del óxido mixto sintetizado.

Figura 2-12: Equipo de fisisorción de nitrógeno marca Micromeritics ASAP 2020. Fuente: Laboratorio de ciencia de los materiales CIENMATE, Universidad de Antioquia, 2017.

2.2.2.5 Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido con análisis de rayos X por energía dispersiva (SEM-EDX).

El análisis morfológico y elemental del óxido mixto de Titanio y Silicio se realizó por SEM-EDX (figura 2-13). Las muestras se fijaron en una cinta de grafito, se les realizó un recubrimiento delgado en oro (Au) (equipo DENTON VACUUM Desk IV) y se analizaron en el microscopio electrónico de barrido en alto vacío con el fin de obtener imágenes en alta resolución. Se empleó el detector de electrones secundarios para evaluar la morfología, topografía de las muestras. El análisis elemental se realizó mediante una Microsonda de rayos X-EDX (referencia INCA PentaFETx3 Oxford Instruments).

Figura 2-13: Microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM 6490 LV. Fuente: Laboratorio SEM, Universidad de Antioquia, 2017.

2.2.2.6 Análisis de Fluorescencia de Rayos X por energía dispersiva (ED-XRF)

Se analizaron muestras de RCF y RCM en espectrómetros de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva de marcas SHIMADZU EDX-700HS y PANalytical - Axios FAST. El análisis elemental semi-cuantitativo se basó en la intensidad de los picos de fluorescencia de los diversos elementos.

Figura 2-14: Espectrómetro de fluorescencia de Rayos X marca PANalytical Axios-fast. Fuente: Google Imágenes 2017.

2.3 Determinación de actividad catalítica de superficies en un medio acuoso por degradación de azul de metileno ISO 10678:2010

Alcance

Esta norma internacional especifica un método para la determinación de la actividad fotocatalítica de superficies por degradación del colorante azul de metileno en solución acuosa usando luz ultravioleta (UV), y caracteriza la habilidad de superficies fotoactivas para degradar moléculas orgánicas disueltas.

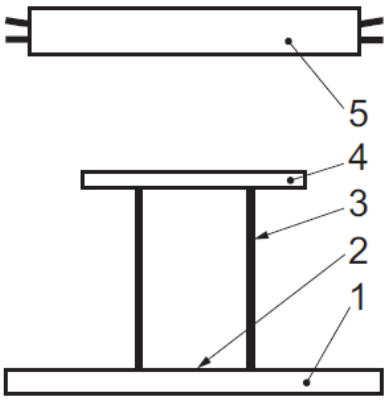
Este método específico también es aplicable para evaluar la capacidad autolimpiante de superficies recubiertas con los materiales respectivos.

Solución del ensayo

Solución azul de metileno usada para determinar la actividad fotocatalítica de superficies su concentración inicial de la solución fue $c_0 = 10 \pm 0{,}5\ \mu mol/L$.

Dispositivo de medida

Ya sean dos cilindros de prueba fijados a la superficie de la muestra por medio de una sustancia adhesiva, o dos celdas de prueba, las cuales consistan en recipientes con un soporte de muestras, un diagrama esquemático de un dispositivo de medida apropiado se muestra a continuación:



1. Muestra
2. Área de prueba, punto donde la intensidad de luz es medida
3. Cilindro
4. Panel de vidrio
5. Fuente de radiación de luz UV

Figura 2-15: Representación esquemática de un montaje apropiado para la medición de degradación de azul de metileno. Fuente: (ISO 10678:2010, 2010).

Panel de vidrio

Se usó para cubrir las celdas de medida que presentan absorbancia mínima dentro de la región espectral de emisión de la fuente radiación UV.

Fuente de radiación UV

Un emisor de banda estrecha en el rango de longitud de onda entre $\lambda = 320nm$ y $\lambda = 400nm$ (UV-A) con una intensidad de radiación UV de $E = (10 \pm 0{,}5)W/m^2$, medida a la altura de la muestra debajo del panel de vidrio.

Radiómetro UV

Se usa para medir la intensidad de la radiación UV, debe estar calibrado para coincidir cercanamente con las características de la fuente de radiación UV.

Espectrofotómetro UV/vis.

Debe estar calibrado en el rango de medida entre $\lambda = 600nm$ y $\lambda = 700nm$, para la determinación de la concentración del azul de metileno. Las celdas de medida deben estar hechas de vidrio o plástico, con una longitud óptica de 10 mm y una transmitancia >80% ($\lambda = 600nm$ a $\lambda = 700nm$).

Preparación de las muestras

La muestra debe tener área superficial geométrica comprendida entre $(100 \pm 1)\, mm^2$ y $(1500 \pm 15)\, mm^2$. Las superficies deben estar limpias, y deben ser iluminadas por 24 a 72 horas con luz ultravioleta de longitud de onda $\lambda < 400\, nm$ y con una intensidad de radiación UV $E > 10W/m^2$. La cantidad necesaria de solución de azul de metileno es $(35 \pm 0{,}3)\, mL$.

Preparación y procedimiento de la medida

Usando cilindros de prueba fijados sobre la superficie de la muestra, reemplace la solución condicionante con solución de prueba al tiempo t_0. La altura de la solución de azul de metileno sobre la superficie fotoactiva debe estar ubicada entre 20 y 50 milímetros. El volumen de la solución de prueba debe ser al menos unas 10 veces

mayor que el volumen de la solución que se requiere para llevar a cabo mediciones en el espectrofotómetro.

NOTA: para el cilindro fijado, el volumen total de la solución de prueba es usualmente de 50 mL sobre un área cubierta de A= 1000 mm², con una altura de 50 mm.

Cubra las celdas de medida o los cilindros con el panel de vidrio transparente durante toda la prueba. Inicie la radiación UV sobre la muestra si la curva de absorbancia/tiempo de la solución de prueba es casi lineal. La fuente de radiación UV debe ser capaz de mantener una intensidad de radiación de $E = (10 \pm 0{,}5) W/m^2$. Agite la solución de azul de metileno al menos cada 20 minutos durante la prueba para asegurar una concentración homogénea. Durante el ensayo completo, mida y mantenga la temperatura de la solución de prueba a $(23 \pm 2)°C$.

Configure el espectrofotómetro de tal forma que tenga una longitud de onda de detección de $\lambda = (664 \pm 5) nm$. La medida puede ser tomada directamente a través de la solución de prueba y ser adicionado de vuelta antes de continuar la radiación UV. Mida la densidad óptica de la solución de prueba en intervalos regulares que no excedan los 20 minutos. La duración total de la radiación UV debe ser máximo de tres horas, y no debe ir más allá que el tiempo requerido para la total decoloración de la solución de prueba.

Lleve a cabo el experimento en la oscuridad (sin radiación UV), este será el blanco. Recoja todos los datos medidos en una tabla que relacione la densidad óptica y el tiempo de medida.

Exprese los resultados en una gráfica de absorbancia/tiempo como la que se ilustra en la figura 2-15 en la cual, la curva 1 representa a la medición correspondiente al blanco, y la curva 2 representa la medición de la degradación de azul de metileno.

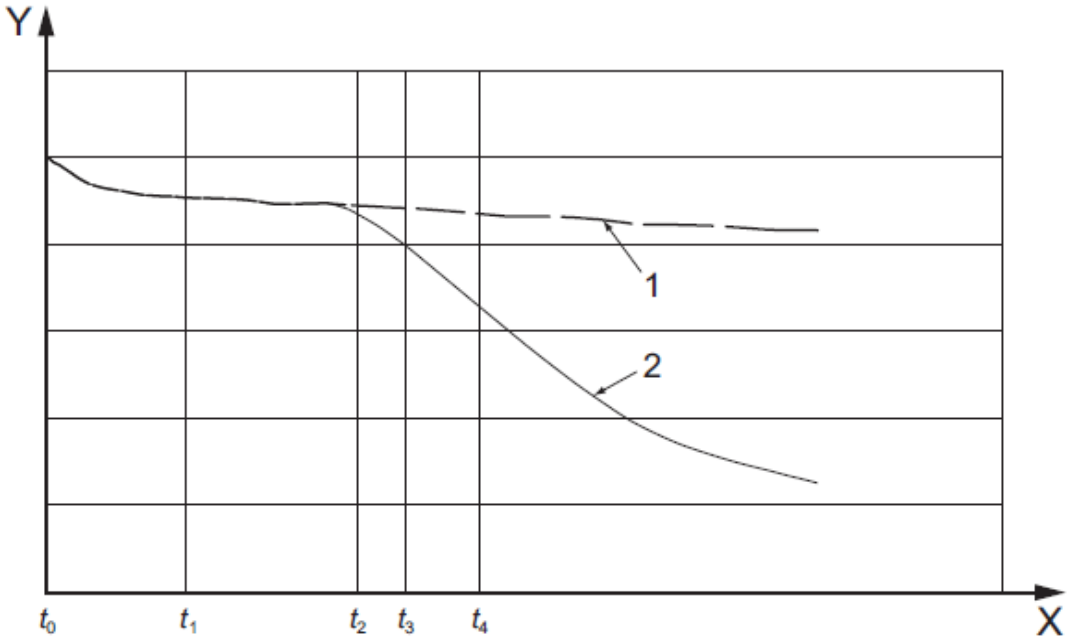


Figura 2-16: Curva de medida de degradación de azul de metileno. Fuente: (ISO 10678:2010, 2010).

2.4 Métodos de ensayo para piedra natural, determinación de la resistencia a la cristalización de sales (UNE-EN-12370:1999)

Alcance

Este ensayo está diseñado para evaluar la resistencia a la cristalización de las sales de la piedra natural, donde se considere pertinente.

Después de secar hasta masa constante, la probeta se sumerge en una solución de sulfato de sodio, después se seca y se deja que enfríe hasta temperatura ambiente. Este ciclo se repite 15 veces y se determina la variación de la masa en porcentaje.

Términos y definiciones

M_d es la masa de la probeta seca, en gramos.

M_{d1} es la masa de la probeta seca, marcada con una etiqueta, antes del primer ciclo, en gramos.

M_f es la masa de la probeta seca, marcada con una etiqueta, después de 15 ciclos, en gramos.

ΔM es la diferencia relativa de masas antes y después de ensayar (pérdida de masa o ganancia de masa), en porcentaje.

Materiales y equipos

- Un horno ventilado capaz de mantener una temperatura de $(105 \pm 5)\ ºC$.
- Una balanza capaz de pesar las probetas con una precisión de $\pm\ 0{,}001\ g$.
- Un local o un baño de agua capaz de mantener la temperatura de las probetas y de la solución a $(20 \pm 0{,}5)\ ºC$.
- Una solución de sulfato sódico decahidratado al 14% (es decir, $14\ g$ de $(Na_2SO_4 \cdot 10H_2O)$por cada $86\ g$ de agua desionizada). La densidad de esta solución a $20 \pm ºC$ es de $1055\ kg/m^3$.

Preparación de las muestras y procedimiento

- Se prepararán cubos de $(40 \pm 1)\, mm$ de lado. Las probetas se cortarán en húmedo con sierra de diamante y se eliminará cualquier irregularidad en la superficie mediante pulido.
- Se lavará el material suelto de la superficie de las probetas utilizando agua potable.
- Las probetas tienen que secarse en un horno a una temperatura de $(105 \pm 5)\, ºC$ hasta masa constante. Se considera que se ha alcanzado la masa constante cuando la diferencia entre dos pesadas efectuadas en un intervalo de $(24 \pm 2)\, h$ no es superior al $0{,}1\%$ de la primera pesada. En ese momento, se las deja enfriar hasta temperatura ambiente y se las pesa con una precisión de $\pm\, 0{,}01\, g$ (M_d). Cada probeta se marca, a continuación, con una etiqueta duradera que se ata al cubo. Se vuelve a pesar otra vez la probeta, con una precisión de $\pm\, 0{,}01\, g (Md_1)$.

El procedimiento requiere la utilización de una solución de sulfato sódico decahidratado al 14%. Se comprobará la densidad de la solución antes de utilizarla. La solución debe utilizarse únicamente para un solo ciclo de ensayo.

Cada una de las probetas secas se coloca en un contenedor de $250\, mL$ y se la cubre con solución de sulfato sódico hasta que el nivel de la solución sobrepase en $(8 \pm 2)\, mm$ la parte superior de la probeta, a continuación, el contenedor se cubre para reducir la evaporación. Alternativamente, las probetas se pueden colocar en un único contenedor, siempre que haya un mínimo de $10\, mm$ de espacio entre las probetas y un mínimo de $20\, mm$ entre las probetas y las paredes del contenedor. Las probetas se dejan así sumergidas durante $2\, h$ a $(20 \pm 0{,}5)\, ºC$.

NOTA - El cambio de la temperatura de inmersión puede afectar significativamente a los resultados.

Después de la inmersión, las probetas se retiran de la solución y se secan en un horno. El horno debe disponerse de manera que proporcione una elevada humedad relativa en las primeras fases del secado, y que eleve la temperatura delas probetas hasta $(105 \pm 5)\, ºC$ en un período comprendido entre $10\, h$ y $15\, h$. La elevada humedad relativa inicial puede obtenerse colocando una bandeja de agua con el

horno frío y calentándolo durante (30 ± 5) min antes de colocar las probetas. Una cantidad de $(300 \pm 25)\, mL$ de agua es suficiente, por ejemplo, para un horno de $125\, L$ de capacidad para 48 probetas.

Las probetas se dejan en el horno como mínimo $16\, h$ y, a continuación, se retiran y se dejan enfriar a temperatura ambiente durante $(2{,}0 \pm 0{,}5)\, h$ antes de volver a sumergirlas en una nueva solución de sulfato sódico. Este ciclo de operaciones se repite 15 veces en total, excepto si las probetas se rompen antes. Después del $15º$ ciclo, las probetas se retiran del horno y se conservan durante $(24 \pm 1)\, h$ en agua a $(23 \pm 5)\, ºC$. Finalmente, se lavan cuidadosamente con agua corriente. Las probetas se pesan, después de secarlas hasta masa constante si su estado de cohesión lo permite. Si el ensayo tiene que interrumpirse en algún momento, las probetas tienen que dejarse en el horno a $(105 \pm 5)\, ºC$.

Expresión de los resultados

Los resultados se expresan como una diferencia de masa relativa ΔM (pérdida o ganancia de masa) en porcentaje con respecto a la masa seca inicial M_d o bien, como el número de ciclos necesarios para provocar la degradación de la probeta, si ésta está demasiado alterada para pesarla después del secado final.

$$\Delta M = \frac{M_f - M_{d1}}{M_d} \cdot 100$$

Si durante el ensayo se ha producido una degradación de la probeta o se ha roto, esto debe ser anotado junto con el número de ciclos de ensayo completos efectuados. Debe hacerse un registro fotográfico del estado inicial y final de las probetas.

2.5 Determinación de la resistencia mecánica de rocas en forma de cubos de 50 mm de lado (NTC 220)

Alcance

Esta norma técnica tiene por objeto establecer el método para determinar la resistencia a la compresión de morteros de cemento hidráulico usando cubos de 50 mm o 50.8 mm de lado (2 pulgadas de arista), sin embargo, esta norma es aplicable a materiales de roca coralina como los descritos en el presente trabajo.

Preparación de las muestras

Para realizar este ensayo sobre muestras de roca cúbicas se debe tener en cuenta que la superficie de las caras que estarán en contacto con la máquina de compresión sea completamente uniforme (se debe comprobar con una regla plana). La superficie de las caras de la roca debe estar completamente libre de restos de arena o cualquier tipo de incrustación toda vez que el resultado obtenido en ensayos de compresión sobre muestras carentes de superficies planas no es preciso, es decir, arroja resultados mucho menores a la resistencia real. Las condiciones ambientales de este ensayo suponen una temperatura ambiente entre 27.5°C y una humedad relativa mínima del 50%, el equipo usado para aplicarla compresión puede ser hidráulico o mecánico.

La superficie de los cubos debe estar suficientemente seca, se calculará el área total que se someterá a carga. Se llevará el cubo a la máquina de ensayo de forma cuidadosa para aplicar la carga, se debe tener en cuenta que el cubo se debe hallar centrado debajo del borde superior de la máquina de ensayo y debe poder inclinarse libremente en cualquier dirección.

Máquina de ensayo

Puede ser hidráulica o mecánica. La distancia entre sus caras superior e inferior debe ser suficiente para que permita la utilización de los aparatos de verificación. La carga aplicada al cubo se debe medir con una exactitud de $\pm$1%. Si la carga aplicada por la máquina de compresión se registra sobre un dial, este debe estar

provisto de una escala graduada que podrá ser leída por lo menos 0.1 % del mayor valor de carga de la escala dada.

Figura 2-17: Vista general de una máquina de compresión para ensayos de norma NTC 220. Fuente: Facultad de Ingeniería, Universidad de Cartagena, 2011.

El dial debe poderse leer dentro del 1% de la carga indicada para cualquier nivel de carga dado dentro del rango de carga. En ningún caso el rango de carga de un dial se debe considerar para incluir valores inferiores de 100 veces el cambio más pequeño que pueda ser leído sobre la escala. La escala debe tener una línea de graduación igual a cero y numerada.

El indicador del dial debe tener la superficie longitud para alcanzar las marcas de la graduación; el ancho del indicador no debe exceder la distancia libre entre las grabaciones más pequeñas. Cada dial debe estar equipado con un ajustador a cero fácilmente accesible desde el exterior de la caja del dial, así como de un dispositivo apropiado que indique la máxima carga aplicada al cubo con una precisión del 1%. Si la carga de la máquina de ensayos se registra en forma digital, la pantalla debe ser lo suficientemente grande para hacer fácilmente leída. El incremento numérico debe ser menor o igual a 0.10% del mayor valor de la carga en la escala dada. En

ningún caso, la verificación del Rango de carga debe incluir cargas menores al incremento numérico mínimo multiplicado por 100. La exactitud de una carga indica debe ser del 1.0% para cualquier valor de la pantalla dentro del Rango de carga verificado. Se deben hacer las provisiones para ajustar en el indicador el cero verdadero al cero de carga. Debe haber un indicador de carga máxima con una precisión del 1.0% de exactitud del sistema de la carga máxima aplicada al cubo.

El bloque superior de apoyo debe estar firmemente asegurado a la cabeza superior de la máquina por el sistema de rótula, de forma que quede libre para inclinarse en cualquier dirección. El centro de la cabeza superior de la máquina debe estar sobre la perpendicular levantada en el centro de la superficie del bloque en contacto con el cubo. La diagonal o diámetro de la superficie de apoyo debe ser ligeramente mayor que la diagonal de la cara del cubo $(50\,mm\,o\,50.8\,mm)$, para facilitar el centrado de este. Debajo del cubo debe colocarse un bloque metálico duro para disminuir el desgaste del plato inferior de la máquina. Dichos bloques deben tener una dureza rockwell no menor de 60 HRC. Las superficies que hacen contacto con el cubo deben ser planas, con una variación permisible de 0.013 mm para bloques nuevos y de 0.025 mm para bloques en servicio.

Determinación de la resistencia a la compresión

Los cubos que van a ser ensayados a las 24h, se sacan de la cámara e inmediatamente se pasan a la máquina de ensayos; deben cubrirse con un paño húmedo hasta el momento de iniciar el ensayo.

La superficie de los cubos debe secarse y los granos de arena sueltos o las incrustaciones en las caras que van a estar en contacto con los bloques de apoyo de la máquina de ensayo deben retirarse; debe comprobarse, por medio de una regla, que estas caras sean perfectamente planas. En caso de que tengan una curvatura apreciable deben pulirse hasta obtener superficies planas; si esto no es posible, se debe desechar el cubo. Se debe realizar una verificación periódica del área de la sección transversal de los cubos.

Se coloca cuidadosamente el cubo, teniendo en cuenta que la superficie sobre las que se va a ejercer presión sean las que estuvieron en contacto con las paredes del molde. Se centra debajo del bloque superior de la máquina de ensayo y se comprueba que el bloque pueda inclinarse libremente en cualquier dirección.

No deben usarse materiales amortiguadores entre el cubo y los bloques. Cuando se espera que el cubo resista una carga máxima mayor de $15\ kN$, se aplica a este una carga inicial igual a la mitad del valor esperado, a una velocidad conveniente; si se espera que la carga sea menor de $15\ kN$, no se debe aplicar carga inicial al cubo. La velocidad de aplicación de la carga se calcula de tal forma que la faltante para romper los cubos con una resistencia esperada mayor de $15\ kN$ y la carga total en los otros se aplique sin interrupción en un tiempo comprendido entre 20 y 80 s. Cuando el cubo esté cediendo antes de la rotura, no debe hacerse ningún ajuste a los controles de la máquina.

Cálculos

Se anotará la carga máxima indicada por la máquina de ensayo en el momento dela rotura y se calculará la resistencia a la compresión mediante la siguiente expresión:

$$f_m = \frac{P}{A}$$

Donde f_m es la resistencia a la compresión en MPa.

P es la carga máxima total en N.

A es el área de la muestra sometida a carga y su unidad es mm^2.

Notas: Si el área real de la sección transversal del cubo varía en más del 1.5% de la nominal se hace el cálculo en función del área real. La resistencia a la compresión debe ser el promedio de todos los cubos aceptables preparados con la misma muestra y ensayados al mismo tiempo. Se debe expresar con una aproximación del 0.1 MPa.

Una colocación inapropiada de la muestra en la máquina de compresión, da como resultado fracturas oblicuas, lo que conduce a resultados bajos de resistencia.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Este capítulo está dividido en dos secciones. En principio, la sección 3.1 detalla los resultados del análisis fisicoquímico e instrumental del material pétreo del Baluarte de Santo Domingo que permitieron definir el estado de deterioro en el que se encuentra. Lo anterior, tomando como base lo expuesto en las tablas 1-4 y 1-5 de la sección 1.3.2. Además, se corrobora que esta meteorización se debe a factores externos incidentes como los contaminantes ambientales y el biodeterioro a través del estudio superficial de la fachada del monumento en el periodo comprendido del 2014-2017, y del análisis por medio de técnicas como ED-XRF, XRD, FTIR, AAS, microscopia estereoscópica, contenido de cloruros y de conductividad. Posteriormente, en la sección 3.2 se describe en detalle la síntesis, caracterización y evaluación de actividad fotocatalítica del óxido mixto de Titanio y Silicio con fines de restauración según norma ISO 10678:2010. Se describe su aplicación como recubrimiento externo de materiales pétreos y se determina la resistencia que presentan a la cristalización de sales tipo sulfato determinada teniendo en cuenta perdidas de masa o la ruptura completa de las probetas ensayadas según norma UNE-EN 12370:1999 y, finalmente, la resistencia a la compresión mecánica según lo contemplado en la norma NTC 220.

3.1 Análisis superficial, fisicoquímico y espectroscópico de la meteorización del Baluarte de Santo Domingo

La figura 3-1 ilustra el estado físico externo de una zona determinada de la fachada del Baluarte de Santo Domingo-Cartagena en el año 2014. Se evidencian, una gran fisura de un tamaño mayor a un metro (1), y el desprendimiento de material en diversas zonas de la construcción (2) y (3). La figura 3-2 muestra que la gran fisura llegó a formar oquedades de tal magnitud, que fueron capaces de albergar palomas en su interior, estos daños, se clasifican en la tabla 1-4 en la categoría de la mesoescala.

En la figura 3-3, correspondiente al año 2016, se muestran corregidas estas patologías, a través de procedimientos correctivos que fueron abordados en la sección 1.4 tales como el reemplazo por sillares nuevos y el sellado de la gran fisura. Estas intervenciones fueron realizadas por funcionarios de la escuela taller de Cartagena de Indias, entidad local que en la actualidad se encarga de su protección y mantenimiento. Por su parte, la figura 3-4 corresponde al mismo tramo del Baluarte en el 2017, se observa una gran presencia de costras negras que producen notables cambios de color que alteran la apariencia estética de la construcción, sobre todo en las zonas más bajas, fenómeno que fue explicado en detalle en la sección 1.2.1.2, figura 1-5. Lo anterior, permite establecer que no fue realizada la eliminación de suciedad, polvo y especies biodeteriorantes como plantas y colonias conformantes de costras negras.

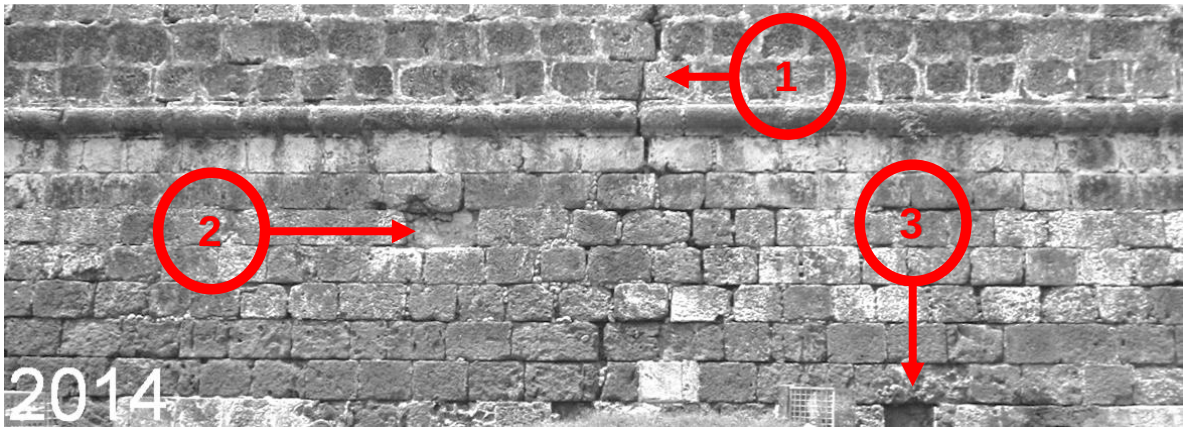


Figura 3-1: Daños estructurales en la fachada del Baluarte de Santo Domingo. Fuente: El autor, 2014.

Figura 3-2: Palomas presentes en oquedades causadas por fisura. Fuente: El autor, 2014.

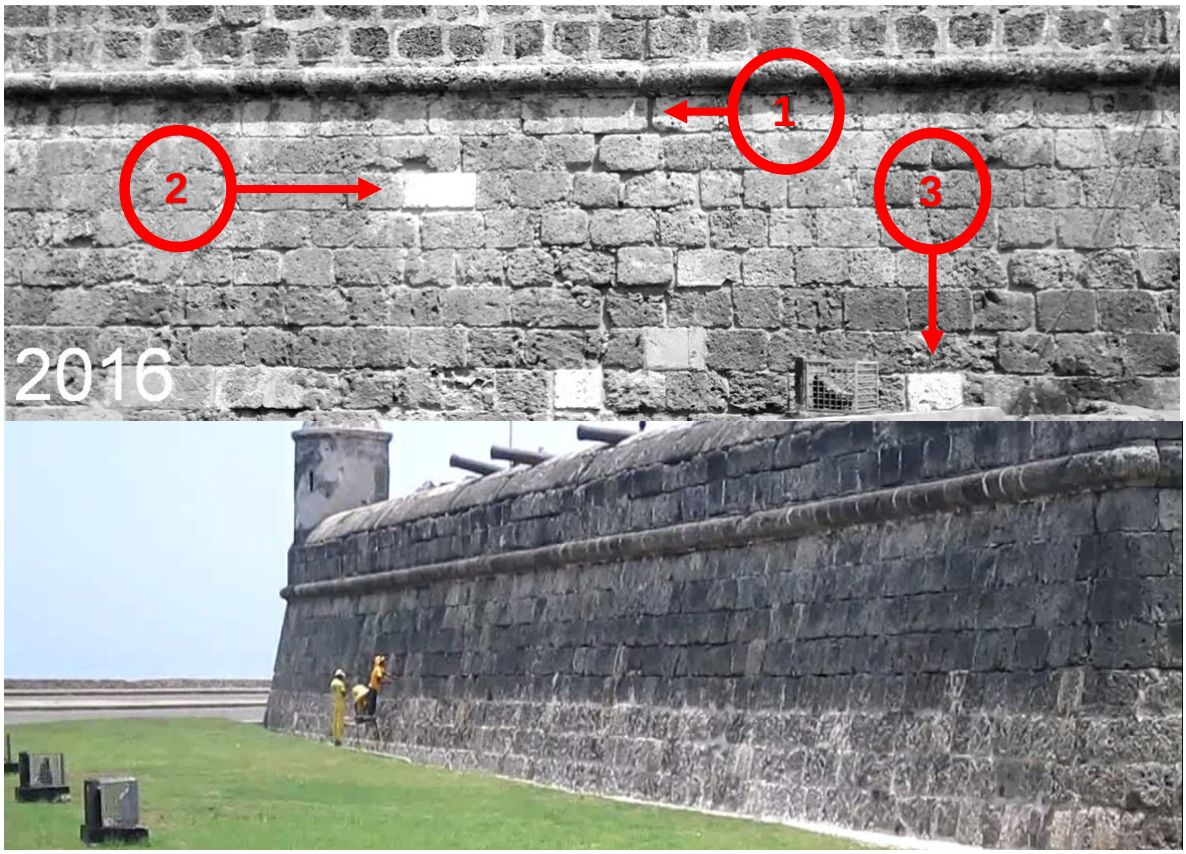


Figura 3-3: Intervención de fisura (1), reemplazo de sillares (2) y (3) y corrección de juntas de la fachada externa del Baluarte de Santo Domingo por funcionarios de la Escuela Taller de Cartagena de Indias. Fuente: El autor, 2016.

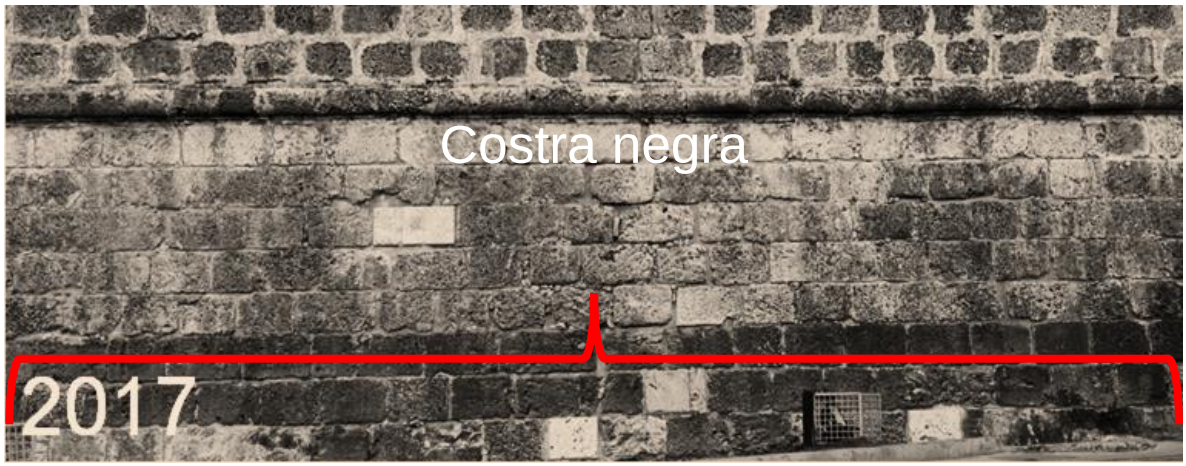


Figura 3-4: Apariencia externa de la fachada del Baluarte de Santo Domingo en 2017. Fuente: El autor, 2017.

Lo anterior pone de manifiesto la necesidad de aplicar un material autolimpiante a rocas con fines de restauración que permitan reducir su biorreceptividad para evitar así su deterioro acelerado.

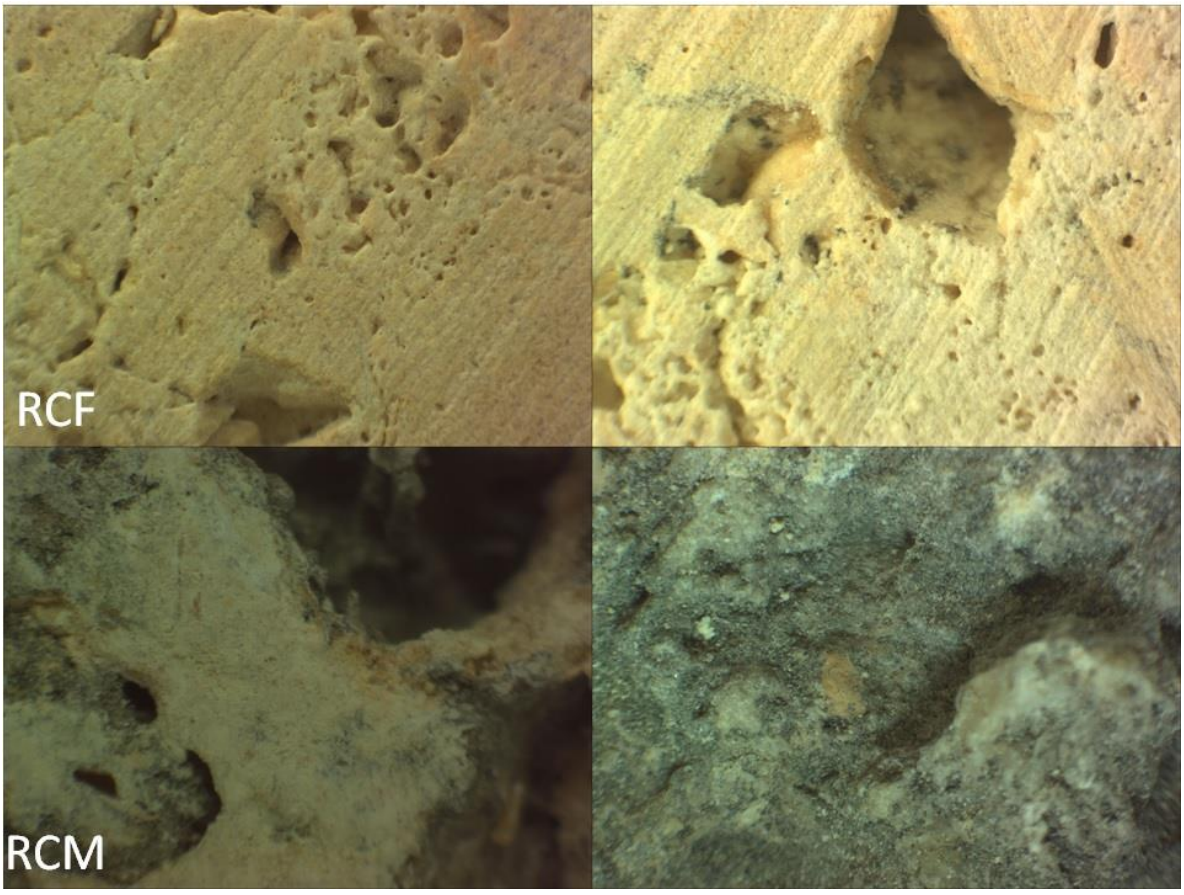


Figura 3-5: Microfotografías estereoscópicas de muestras de roca RCM y RCF. Fuente: El autor, 2016.

Con el fin de analizar más detalladamente el estado de las rocas conformantes del baluarte de Santo Domingo, se tomaron las microfotografías estereoscópicas de la figura 3-5 y se compararon con las correspondientes a muestras de roca no intemperizada. Así, se observan los cambios que sufre la superficie de las rocas deterioradas como: la costra negra, la pérdida de uniformidad y el incremento en la

porosidad, lo que permite establecer la ocurrencia de fenómenos de meteorización y biodeterioro.

En ese sentido, la tabla 3-1 muestra la concentración de cloruros determinada en para sendas muestras de RCM y RCF.

Tabla 3-1: Resultados del análisis titulométrico de cloruros.

Muestra	Concentración de cloruros (ppm)
RCF	389.00
RCM	856.00

Fuente: El autor, 2016.

Los resultados obtenidos demuestran, como se esperaba, que el nivel de este ion es mayor en el material pétreo RCM en comparación con el del mismo en la RCF, esto debido a que el baluarte se encuentra ubicado a menos de 100 metros de la orilla del mar, como se observa en la figura 3-6, permitiendo que estos iones lleguen a su superficie por acción del viento muy fácilmente.

Teniendo en cuenta que el contenido de cloruros encontrado en este trabajo fue de 856.0 ppm y que el reportado en (Barbosa et al., 2007) fue de 779.0 ppm se puede establecer un avance del deterioro por acción de sales de un 9.88% lo que indica que este efecto es inexorable.

Figura 3-6: Cercanía del Baluarte de Santo Domingo al Mar Caribe. Fuente: El autor, 2014.

Por su parte los cloruros en la RCF se denominan Cloruros Ligados, corresponden a la cantidad de estos iones que están íntimamente asociados al ambiente natural del material pétreo, por lo que no causan deterioro o corrosión.

En contraste, los cloruros medidos en RCM se denominan cloruros libres, son capaces de llevar a cabo reacciones como la mostrada en la ecuación 1-1 de la sección 1.2.2.3, lo que causa eflorescencias y consecuentes pérdidas irreversibles de material por disolución de $CaCl_2$ en agua de lluvias.

Teniendo en cuenta que las rocas se meteorizan por acción de sustancias relacionadas con la contaminación ambiental, tales como sulfatos, nitratos y cloruros, se determinaron las conductividades listadas a continuación:

Tabla 3-2: Valores medidos de conductividad en material RCF y RCM a diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	Medidas de Conductividad RCM (µS/cm)	Medidas de Conductividad RCF (µS/cm)
0	446	94
10	460	112
20	462	118
30	477	124
40	484	131
50	492	138
Media	470.2	119.5

Fuente: El autor, 2016.

Estos resultados se relacionan con la penetración de iones móviles a través de los poros de las rocas tal y como se explicó ampliamente en la sección 1.2.2.3. Por lo anterior, es claro el porqué de la gran diferencia en las conductividades medidas para ambos tipos de roca, llegando a ser cuatro veces más alta en la RCM, ello permite contrastar sus grados de meteorización, revalidando la evidencia hallada en

la medición de cloruros que indica que hay un avance progresivo del deterioro químico entre los materiales RCM y RCF.

Sin embargo, debido a que la medida de conductividad no es cualitativa, no es posible establecer con claridad el contenido de carbonato de calcio que se ha perdido en el proceso de meteorización evidenciado superficialmente en la figura 3-5. Es por tanto que se realizó el análisis de absorción atómica, cuyo resultado para las concentraciones de RCF y RCM se lista en la tabla 3-3.

Tabla 3-3: Contenido de calcio en fase calcita determinado en materiales de RCF y RCM a través de espectrometría de absorción atómica

Tipo de muestra	% $CaCO_3$
RCF	96.40
RCM	46.27

Fuente: El autor, 2016.

Se observa que hay una notable reducción del contenido de carbonato de calcio por efecto de la meteorización el cual actúan a través de mecanismos químicos explicados de forma detallada en la sección 1.2.2. Además como sustentan Dakal & Cameotra, 2011; di Pippo, Bohn, Congestri, de Philippis, & Albertano, 2009; Fernandes, 2006 sustenta cómo el mayor contenido de calcita en la RCF, es concordante con los datos de conductividad previamente ilustrados en el sentido de es un material que prácticamente no ha sufrido los efectos adversos de la meteorización, lo cual, implica un concentración mínima de especies iónicas provenientes de agentes contaminantes presentes en el medio ambiente en comparación con el material correspondiente a la RCM.

Con el fín de detallar de mejor manera los agentes causantes de estas diferencias se realizó el análisis de fluorescencia de rayos X. Se encontró que el contenido de calcio es prácticamente igual al obtenido en el análisis de absorción atómica, además se identificaron las especies químicas presentes en la RCM y sus concentraciones como se muestra en la figura 3-7.

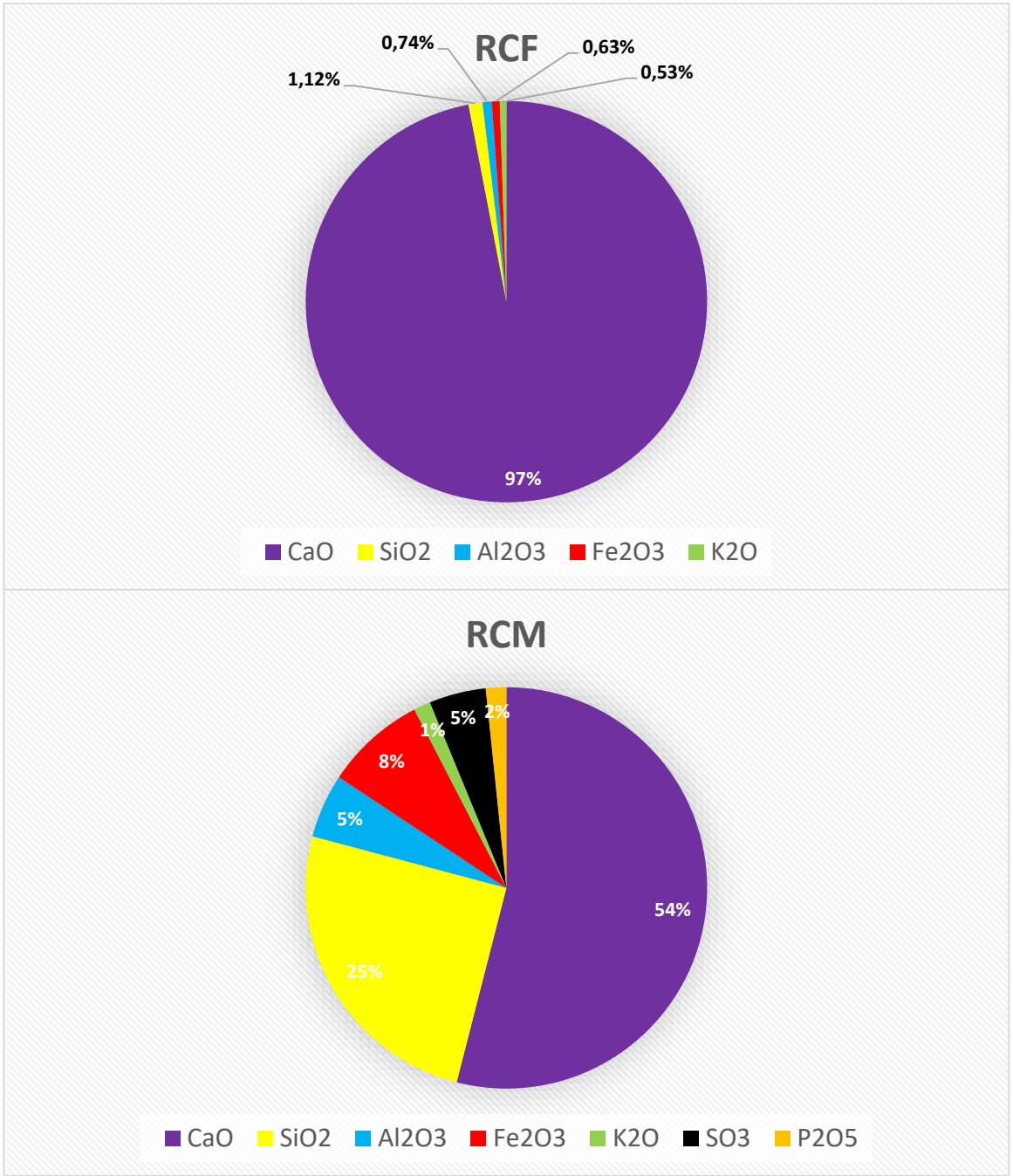


Figura 3-7: Determinación del contenido de carbonato de calcio como CaO y otros analitos en muestras de RCF y RCM por fluorescencia de rayos X.

Estos resultados demuestran que la meteorización es la responsable de la diferencia del 50.58% en contenido de carbonato de calcio expresado como óxido

de calcio entre ambas muestras, de hecho, el contenido de trióxido de azufre y de pentóxido de fósforo en la RCM da cuenta de la ocurrencia de acción del intemperismo provocado por actividades antropogénicas como sustentan Maurício et al., 2005; Siegesmund & Snethlage, 2011; Yavuz & Topal, 2007.

Por su parte, el aparente incremento en el contenido de sílice y otros componentes mineralógicos como óxidos de aluminio y hierro en la muestra de RCM se debe a que estos son más resistentes a los efectos del deterioro, y, por tanto, se concentran en la medida en que se pierde carbonato de calcio, este hecho explica el porqué de los resultados obtenidos en el análisis de conductividad, en el que, claramente, la suspensión de roca RCM es considerablemente más conductiva en el rango de temperaturas estudiado.

En la figura 3-8 se muestra el espectro FTIR-ATR tanto de RCF como de RCM. En ellos se observan los picos relacionados con la fase calcita que fueron estudiados en la sección 2.1.2, a saber: 711.82 cm^{-1} 871.27 cm^{-1} 1066.01 cm^{-1} y 1393.27 cm^{-1}. Ji, Ge, Balsam, Damuth, & Chen, 2009 definen que los picos que se aprecian en el espectro de la RCF a 3674.25 cm^{-1}, 2987.21 cm^{-1}, 2511.14 cm^{-1}, y 1795.25 cm^{-1}, corresponden a carbonato de calcio con presencia de dolomita (carbonato doble de calcio y magnesio) y cuarzo (dióxido de silicio). Lo anterior es concordante con lo establecido por Siegesmund & Snethlage, 2011 quienes definen que las rocas calcáreas pueden tener un contenido de magnesio en su estructura el cual se agrega durante el proceso de sedimentación que les da origen como se explicó en la sección 1.1.3.

Adicionalmente, se puede observar una diferencia apreciable en los dos espectros, sobre todo en el pico de la RCM en la zona de los 3404.22 cm^{-1} que corresponde a silicatos que dan cuenta del avance del deterioro, lo cual, concuerda con lo encontrado en el análisis de fluorescencia de rayos X.

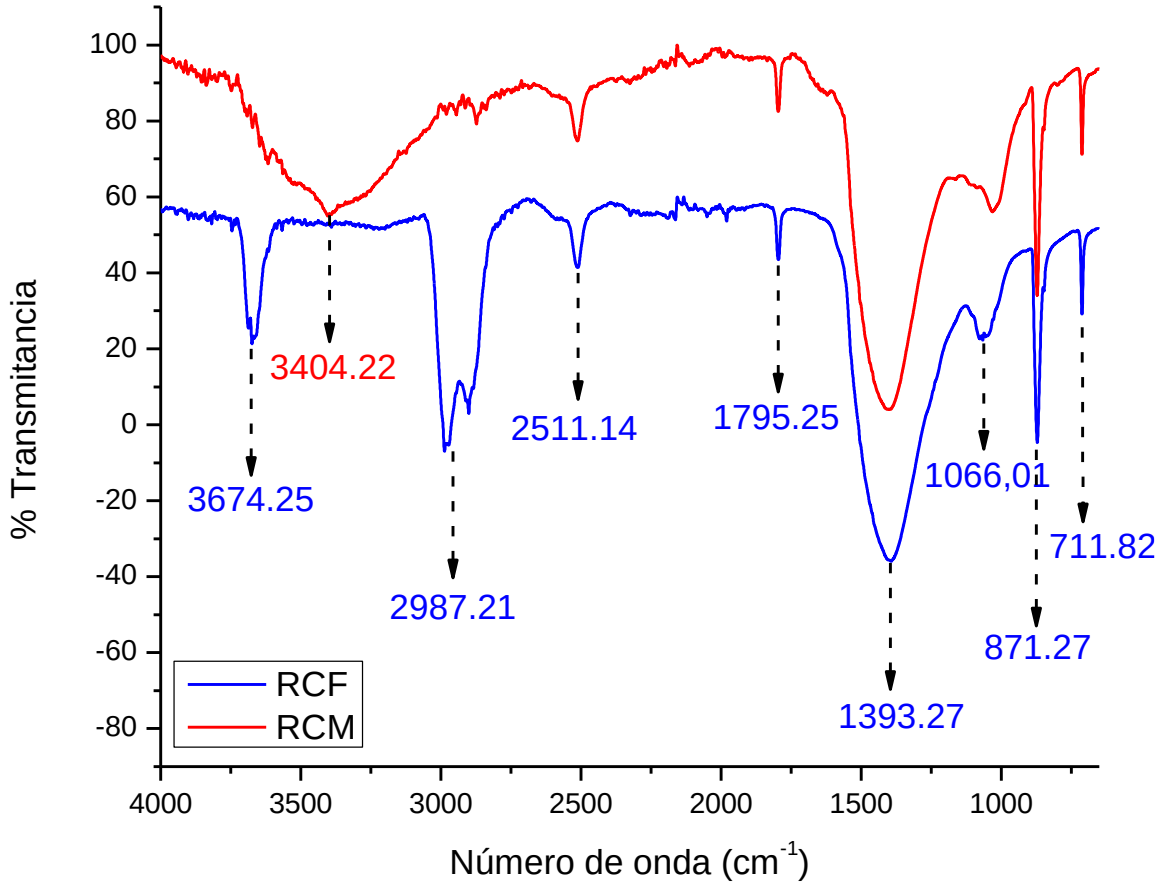


Figura 3-8: Espectro FTIR-ATR de Roca coralina fresca y Roca Coralina Meteorizada.

Así, es claro que la RCM ha perdido, de manera considerable, contenido de carbonato de calcio por acción de la meteorización y biodeterioro del material pétreo.

El análisis de difracción de rayos X se realizó a través de la comparación de los difractogramas de muestras de RCF y RCM con un difractograma patrón de calcita (figura 3-9) generado a través de datos extraídos de la web de la American Mineralogist Crystal Structure Database y simulado a través del Software PowerCell versión 2.4

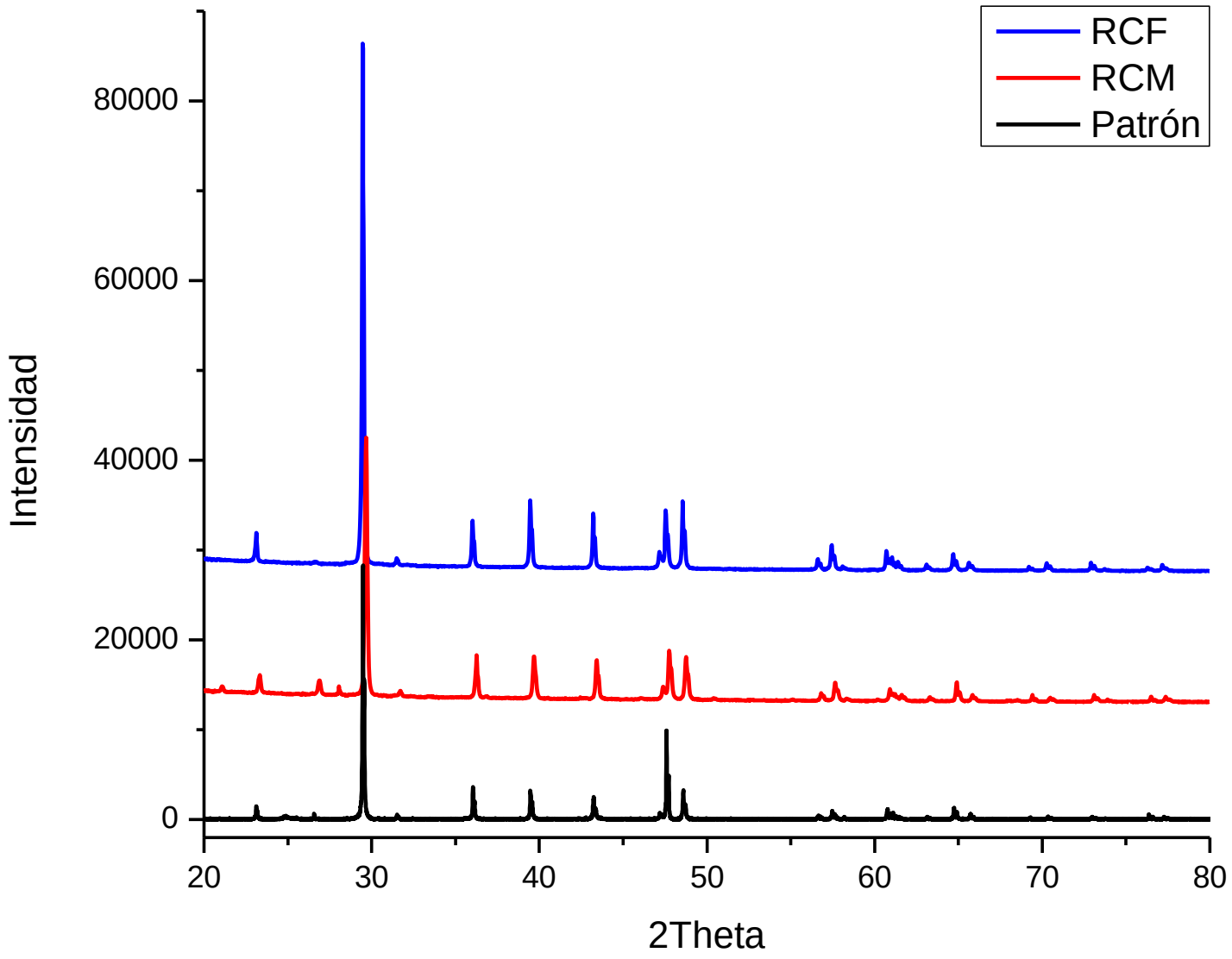


Figura 3-9: Difractograma de muestras de un patrón de calcita, RCF y RCM.

Se encontró, que en el caso de la muestra de RCF, los picos corresponden en su totalidad a carbonato de calcio en un sistema romboédrico hexagonal (Graf, 1961). No se logran apreciar picos relacionados con cuarzo (SiO_2) como se detalló en la fluorescencia de rayos X, a diferencia de lo encontrado en el difractograma de la muestra de RCM que muestra la presencia de picos de cuarzo, lo cual, concuerda con el análisis de fluorescencia de rayos X que estableció un 22.79% de concentración para este analito y da cuenta del avance del deterioro en el material pétreo del monumento como se explicó en secciones anteriores.

La tabla 3-4 recoge la información cuantitativa correspondiente a los difractogramas de las muestras de RCF y RCM, los ángulos de los picos relacionados con las posiciones relativas de los átomos en la red cristalina de la calcita, -las cuales se ilustran detalladamente en el anexo 2-, su intensidad, área bajo la curva e índices de Miller. Es claro que, en términos de los picos relacionados con la fase calcita, los valores de las intensidades indican que la muestra de RCM posee una concentración menor de calcita que la correspondiente a RCF como se analiza en la figura 3-10, lo cual, evidencia nuevamente la ocurrencia de efectos indeseables de meteorización y biodeterioro.

Tabla 3-4: Datos cuantitativos relacionados con los picos de la fase calcita de sendas muestras de RCF y RCM.

RCF			
2Theta	Intensidad	Área bajo la curva	Índice de Miller
23.10	5074.17	1166.33	0 1 2
29,45	71149.15	11726.78	1 0 4
31.47	1876.72	425.91	0 0 6
35.99	6443.76	1239.74	1 1 0
39.43	8029.95	1570.62	1 1 3
43.20	7495.43	1831.47	2 0 2
47.52	7669.23	2737.81	0 1 8
48.53	8507.92	2177.83	1 1 6
56.59	1606.29	577.66	2 1 1
57.42	3699.37	981.26	1 2 2
60.70	2210.24	908.21	2 1 4
63.06	1018.44	433.90	1 2 5
64.68	2601.47	741.45	3 0 0
65.61	1299.27	502.77	0 0 12

RCM			
2Theta	Intensidad	Área bajo la curva	Índice de Miller
23.13	4043.00	1290.12	0 1 2
29.47	37778.42	7321.65	1 0 4
31.50	1837.74	412.64	0 0 6
36.02	4437.28	965.23	1 1 0
39.46	6788.60	1523.84	1 1 3
43.20	4920.68	1185.11	2 0 2
47.56	6309.96	1443.38	0 1 8
48.56	6269.40	1653.21	1 1 6
56.61	1395.91	606.40	2 1 1
57.44	2904.19	945.61	1 2 2
60.70	1970.71	857.05	2 1 4
63.09	966.50	478.88	1 2 5
64.70	2497.29	832.67	3 0 0
65.64	1471.95	595.09	0 0 12

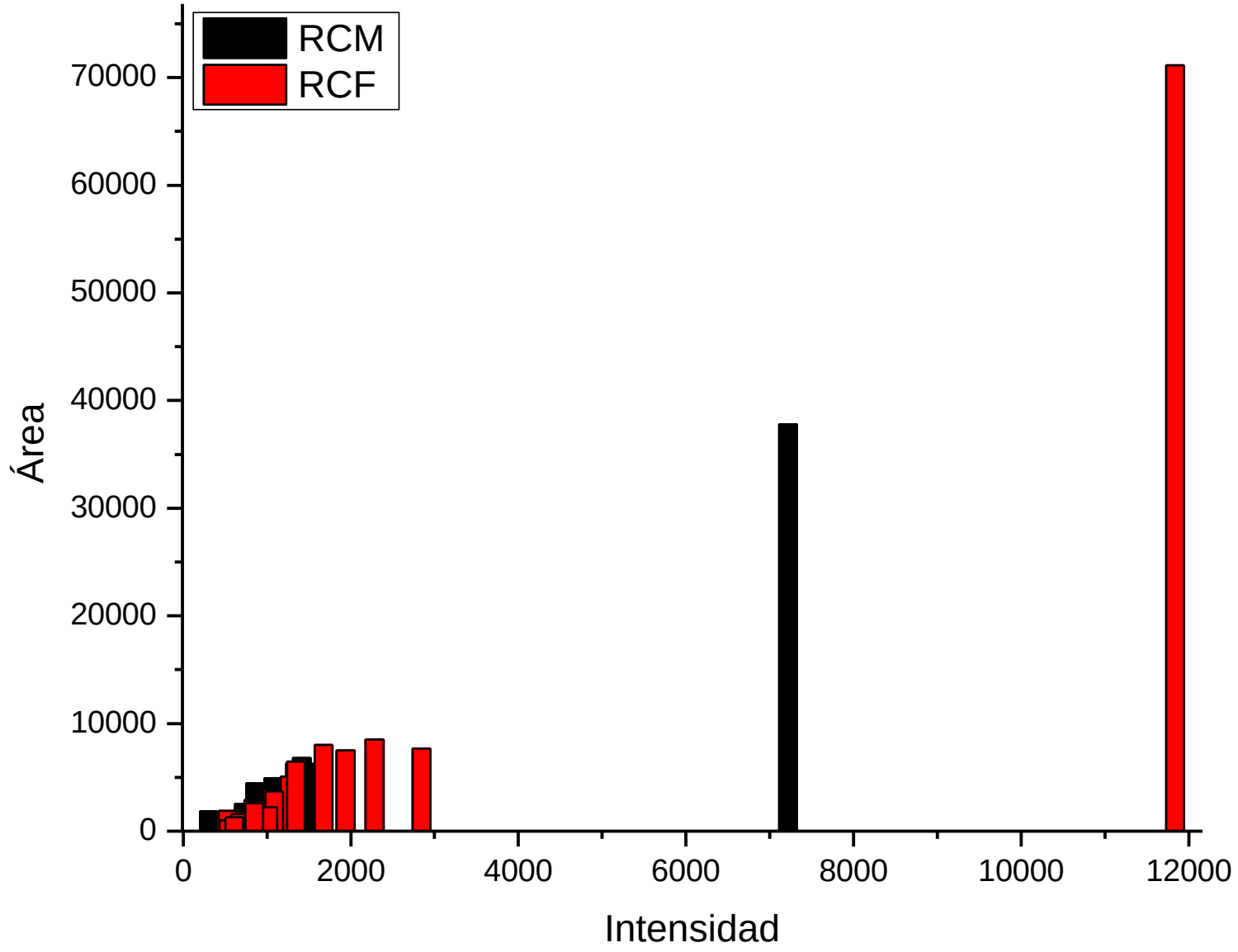


Figura 3-10: Relación intensidad-área bajo la curva de los picos de difractogramas de fase calcita en muestras de RCF y RCM.

3.2 Síntesis sol-gel y caracterización de un oxido mixto de Titanio y Silicio con fines de restauración de materiales pétreos

3.1.1 Síntesis sol-gel del óxido mixto de Titanio y Silicio

Una vez se llevó a cabo la mezcla de síntesis cuya relación molar fue descrita en la sección 2.2.1, se obtuvo el sol transparente de color ligeramente amarillo que se ilustra en la siguiente figura:

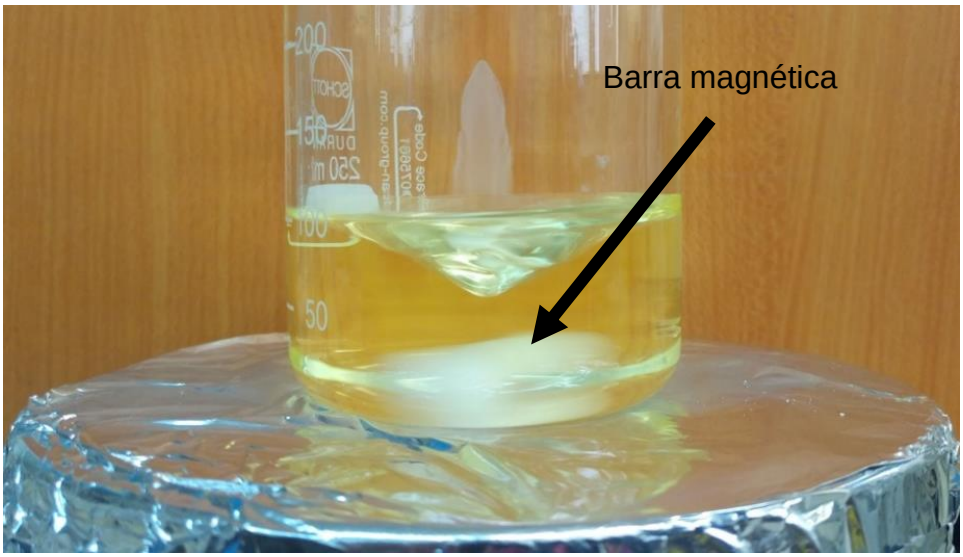


Figura 3-11: Sol obtenido en la preparación de un óxido mixto de Titanio y Silicio. Fuente: El autor, 2016.

Esta coloración ha sido reportada por varios autores como Doeuff et al., 1987; Kalebaila & Klabunde, 2010; Lee, Choi, & Kim, 1997; Lenza & Vasconcelos, 2002; Nandanwar, Singh, Syed, & Haque, 2014; Navarrete, Lopez, Gomez, & Figueras, 1996; C. Sanchez et al., 1988 quienes la atribuyen a la posible formación de un complejos metálicos de Titanio con aniones de acetato.

De hecho, B. Llano et al., 2014 y Doeuff, Henry, Sanchez, & Livage, 1987 establecen que hay una estabilización en la velocidad de reacción del TTIP por el incremento en el número de coordinación del titanio que supone la ocurrencia de las reacciones ilustradas a continuación:

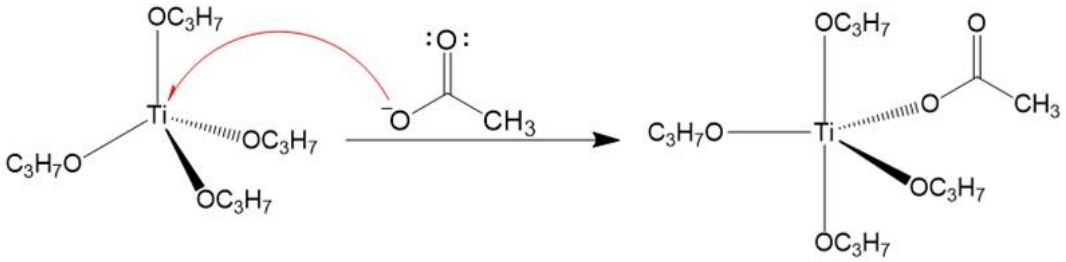


Figura 3-12: Estabilización de la reactividad del titanio por el incremento en el número de coordinación de 4 a 5 inducido por el ataque nucleofílico de un ión acetato.

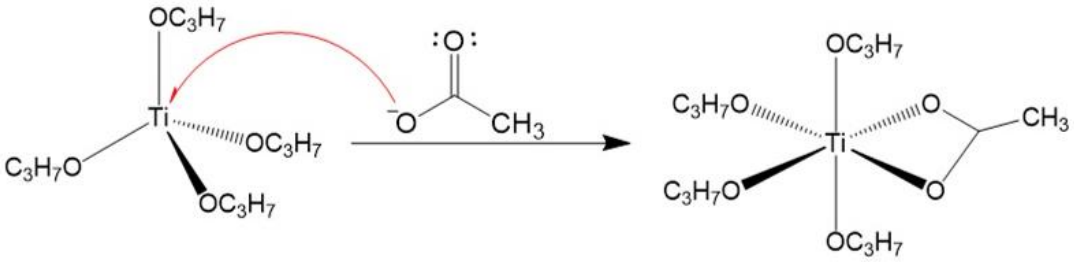


Figura 3-13: Estabilización de la reactividad del titanio por el incremento en el número de coordinación de 4 a 6 inducido por el ataque nucleofílico de un ión acetato.

Esta estabilización permitió que ambos precursores reaccionaran simultáneamente evitando la formación de dominios de dióxido de titanio que eventualmente resultan de la elevada velocidad de hidrólisis que presenta el TTIP. En cambio, se produjeron de forma predominante las heterocondensaciones que dieron lugar a la formación de soles y geles altamente transparentes que se analizaron a través de microscopia estereoscópica como se analiza en la siguiente sección.

Por otro lado, la incorporación de ácido oxálico permitió el recubrimiento de rocas por cepillado sin formación de grietas, ya que actuó como agente controlador de secado. Las probetas recubiertas con óxido mixto no pueden ser diferenciadas de una no recubierta toda vez que la capa impregnada no tiene el espesor suficiente como para poder ser observada a simple vista.

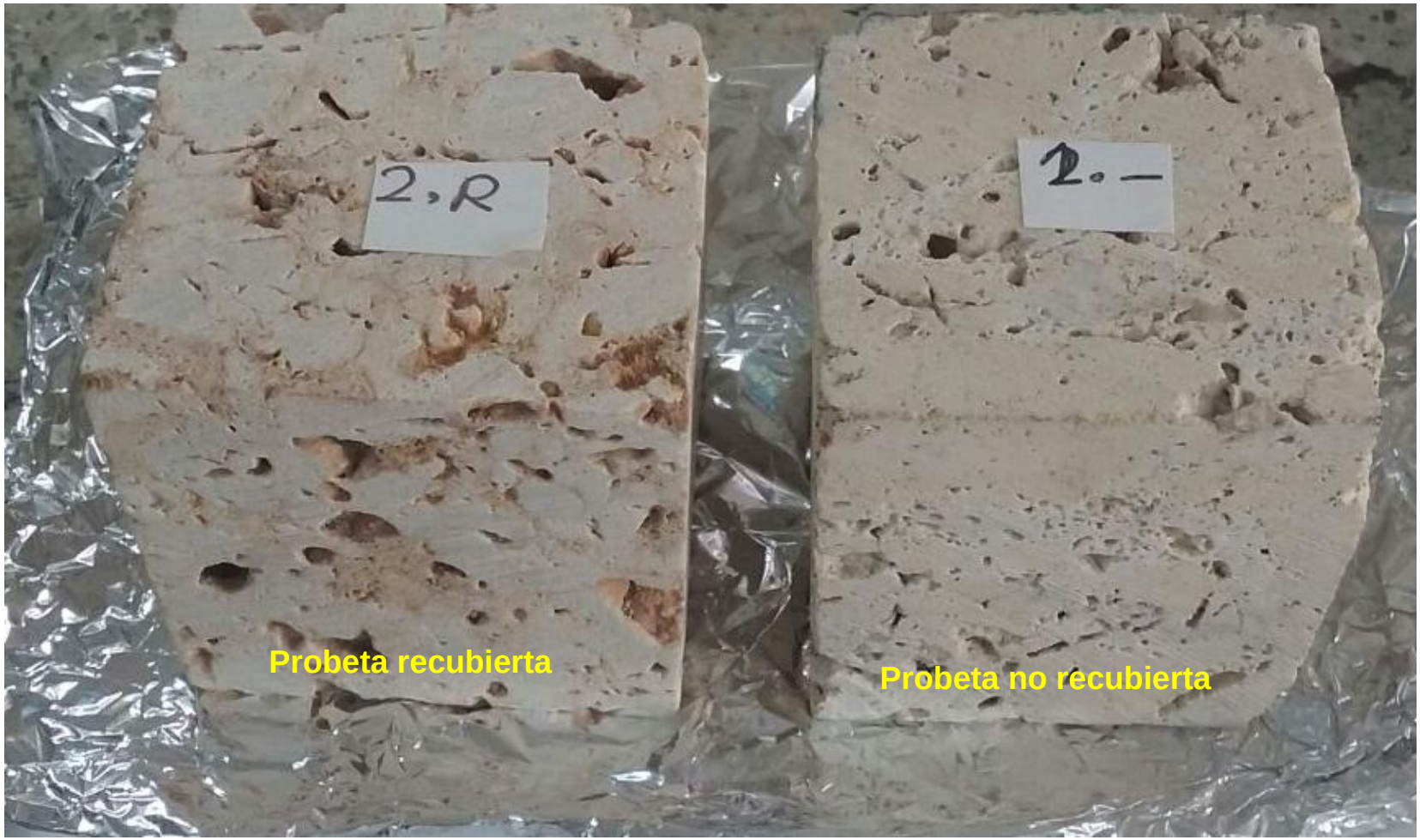


Figura 3-14: Comparación superficial de una probeta de roca recubierta con óxido mixto de Titanio y Silicio y una no recubierta. Fuente: El autor, 2017.

3.1.2 Caracterización del óxido mixto de Titanio y Silicio

El análisis superficial por microscopia estereoscópica de los materiales obtenidos en cada etapa de la síntesis se ilustra a continuación:

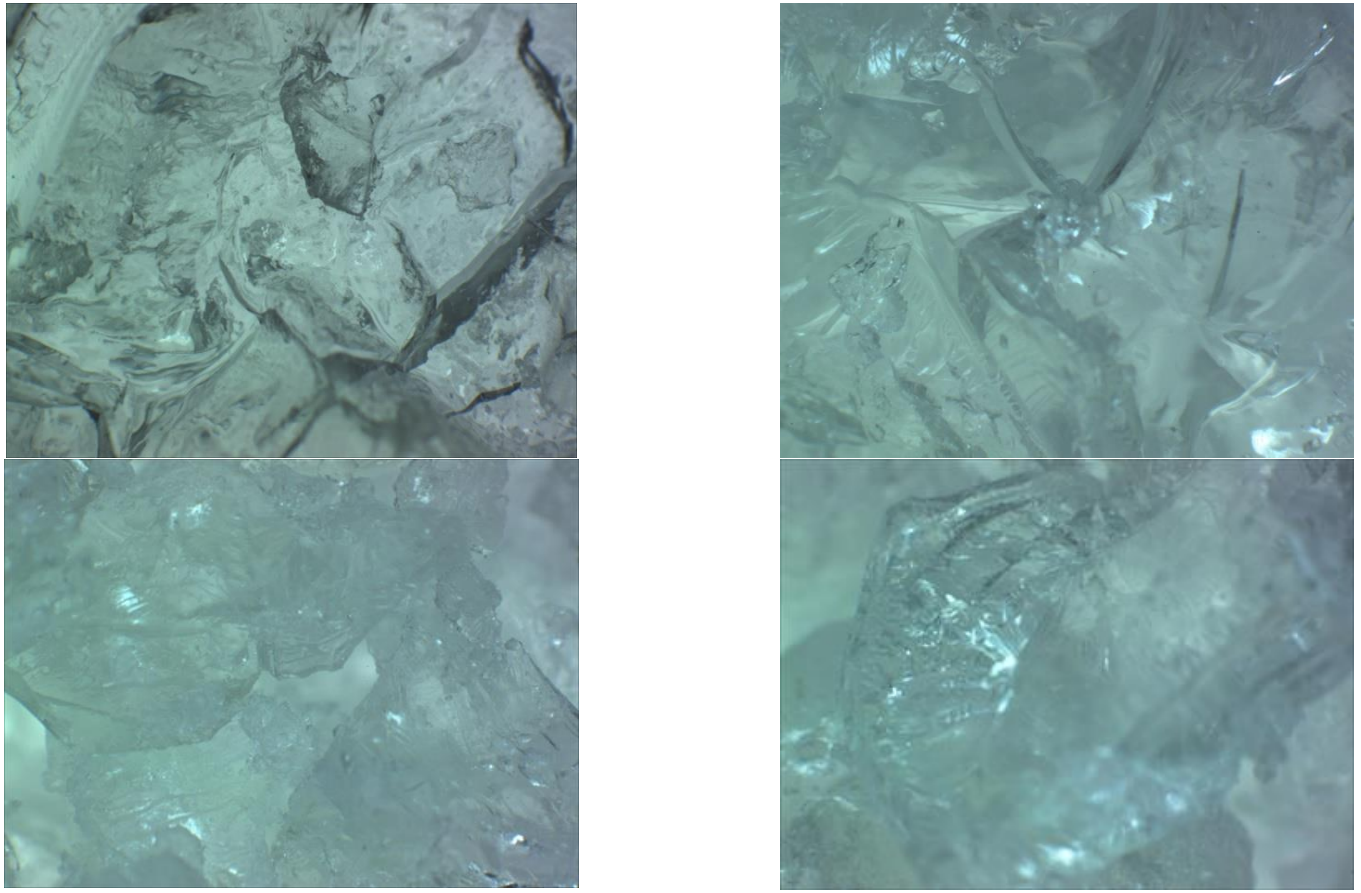


Figura 3-15: Microfotografías estereoscópicas del alcogel obtenido en la síntesis sol-gel. Fuente: El autor, 2016.

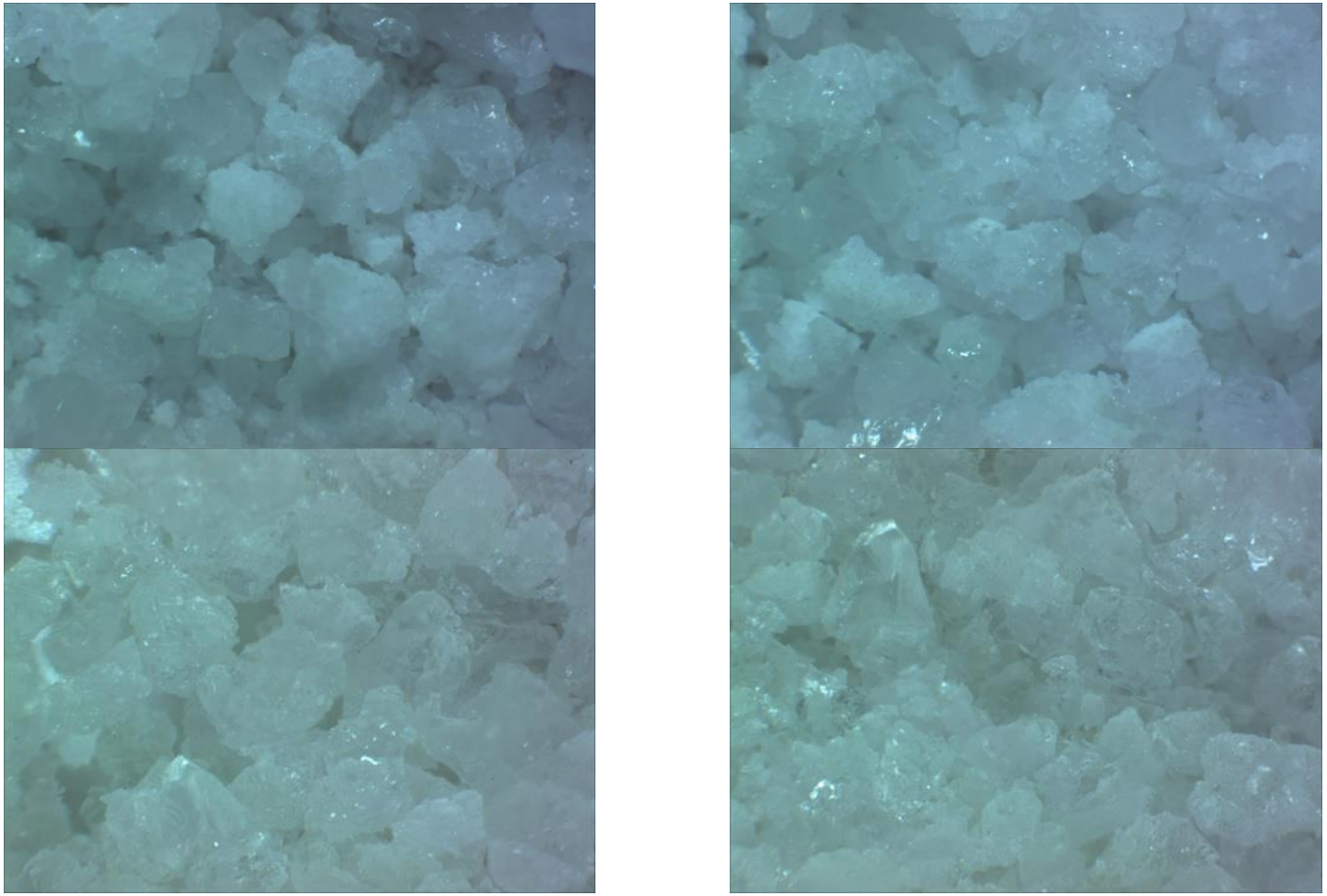


Figura 3-16: Microfotografías estereoscópicas del xerogel obtenido por secado de alcogel. Fuente: El autor, 2016.

Las microfotografías de la figura 3-15 hacen referencia a estructuras tridimensionales y transparentes del alcogel que se obtuvo luego de que se llevaran a cabo las reacciones de hidrólisis y condensación de precursores de Titanio y Silicio como se expuso en la sección 1.5 y se ilustra en la figura 1-15. El volumen de estos geles se debe a la presencia de solventes residuales (principalmente alcoholes como etanol e isopropanol), los cuales fueron parcialmente eliminados por sinéresis luego de ser lavados con 10 porciones de 200 mL de agua destilada y sometidos a 110°C por 24 horas. El xerogel obtenido redujo considerablemente su volumen. Su apariencia vítrea y transparente, relacionada con el contenido de sílice en su estructura, se ilustra en la figura 3-16. Una vez calcinado a 550°C por dos horas, se obtuvo el xerogel sólido altamente transparente y libre de material orgánico se muestra a continuación:

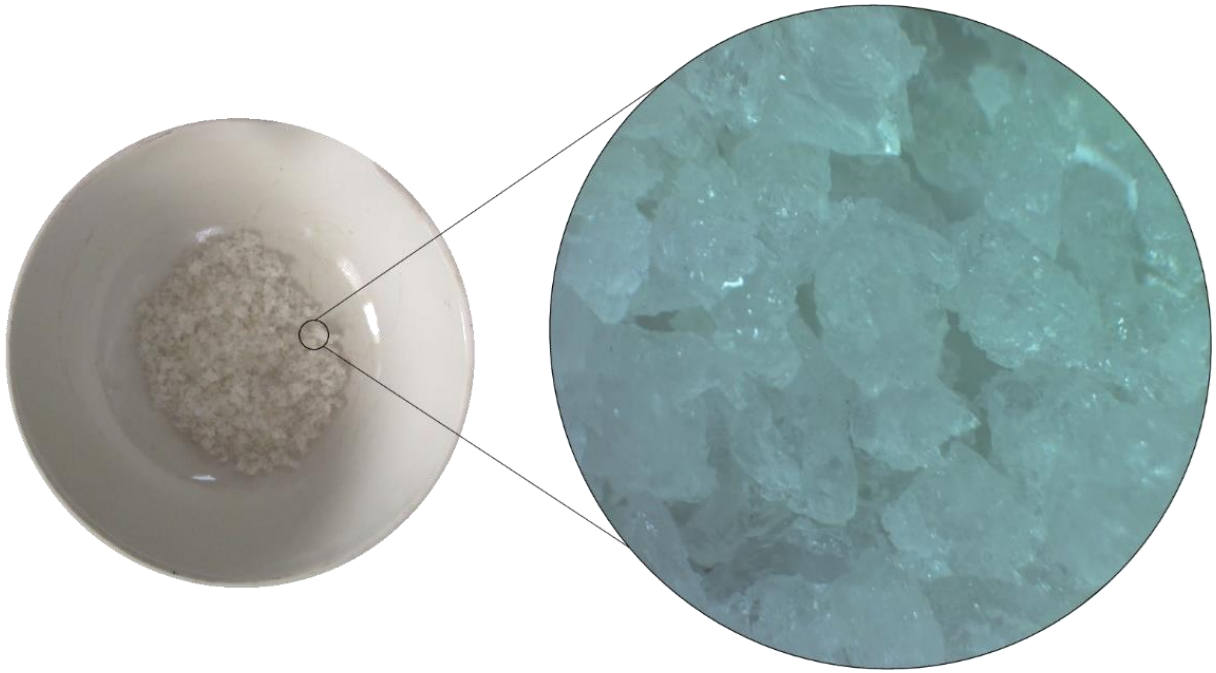


Figura 3-17: Microfotografía estereoscópica del xerogel obtenido luego de calcinación a 550°C. Fuente: El autor, 2016.

Con el fin de caracterizar con mayor detalle la estructura de este material, se obtuvieron las microfotografías SEM que se listan en las figuras 3-18 a 3-22. En ellas, se evidencia la formación de partículas cristalinas, rugosas en algunos casos, pero de notable homogeneidad superficial, cuyos tamaños varía entre 1 y 100 micrómetros.

Galeano, Navío, Restrepo, & Marín, 2013 establecieron en su trabajo, que los fragmentos dispersos de color blanco que pueden ser observados en imágenes SEM de óxidos mixtos de Titanio y Silicio corresponden principalmente a dióxido de Titanio y los más oscuros a sílice. Así, puede establecerse que existe una distribución homogénea de los dos elementos en el óxido mixto observado en un rango de 200X a 10000X. Estos hechos pudieron ser corroborados a través del análisis EDX que se ilustra en la figura 3-19 Pabón, Retuert, & Quijada, 2007.

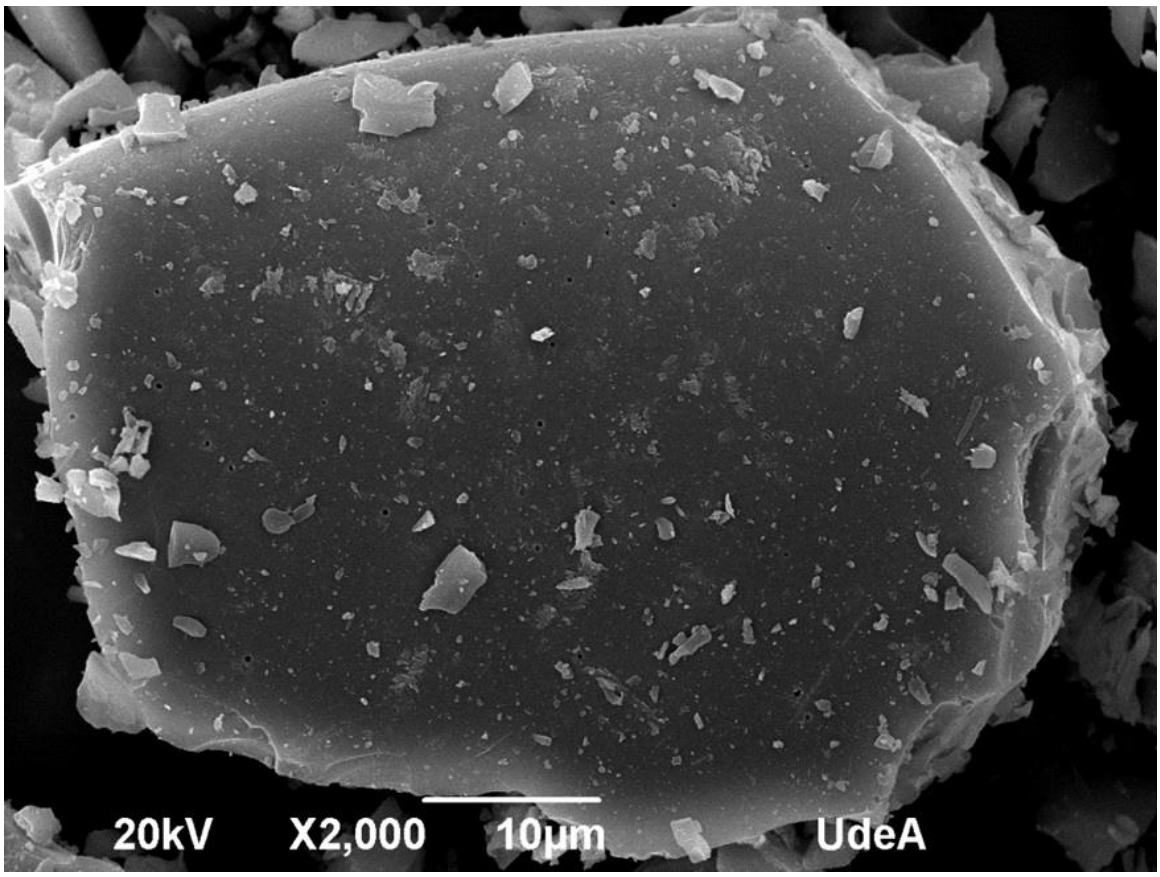


Figura 3-18: Microfotografías SEM del óxido mixto de Titanio y Silicio sintetizado.

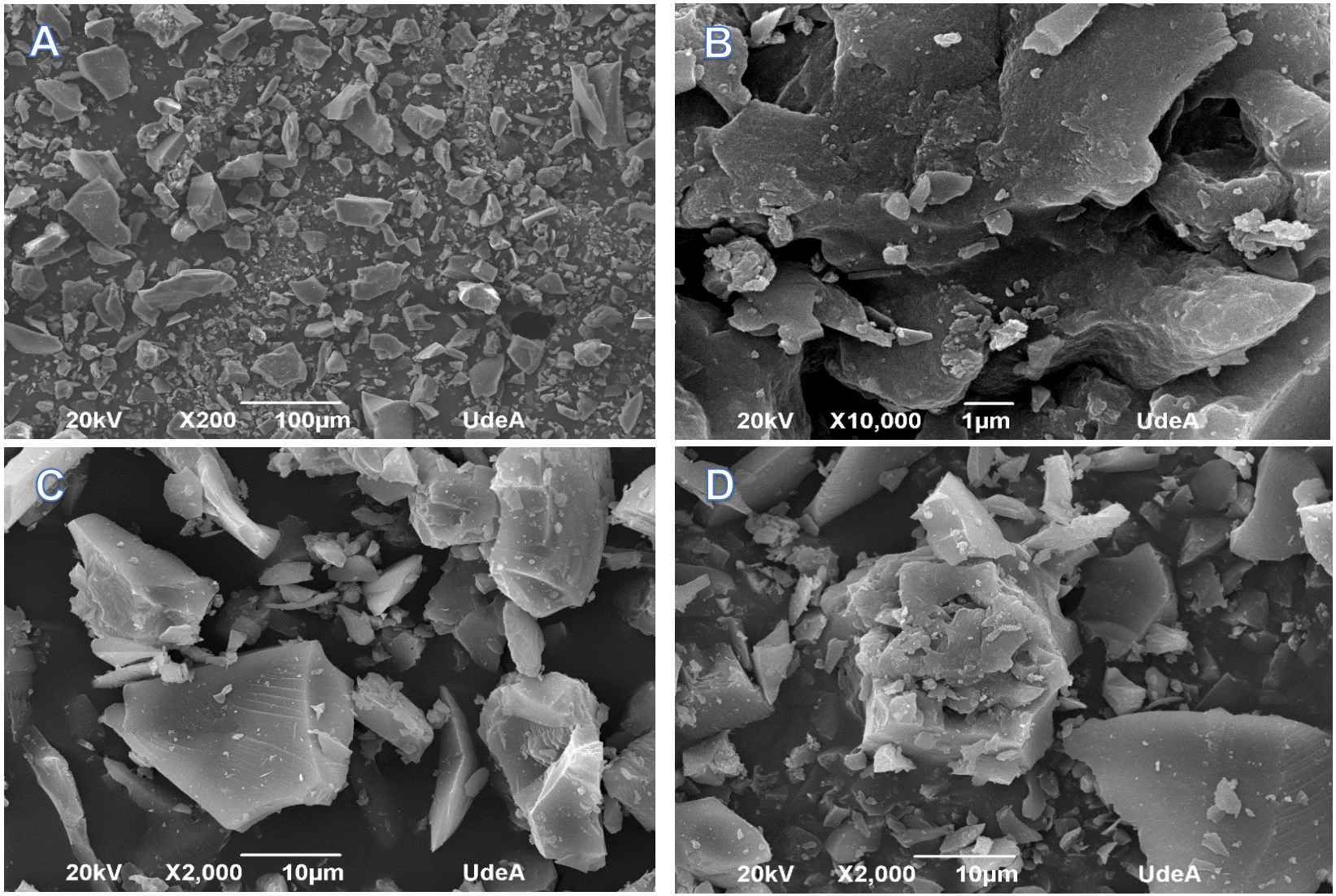
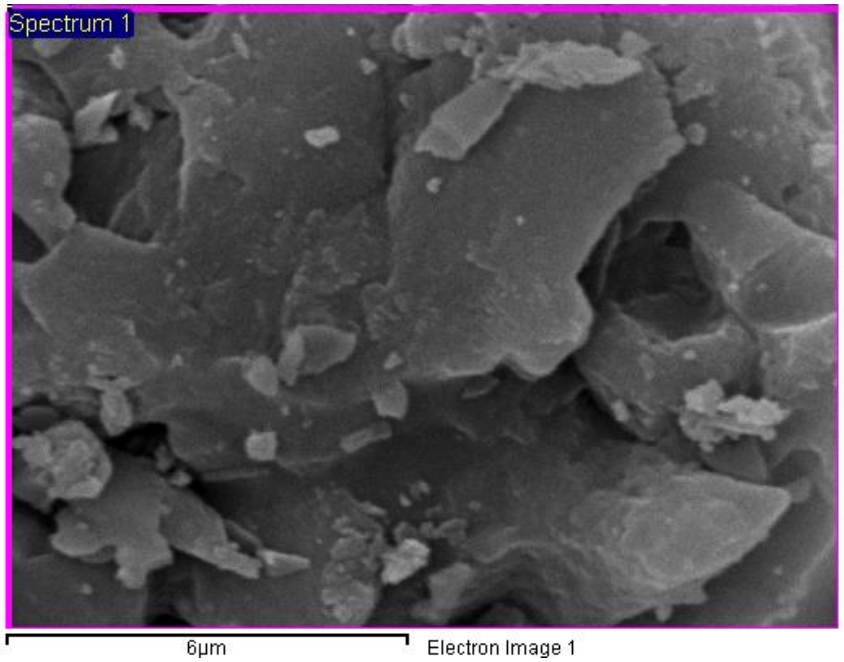
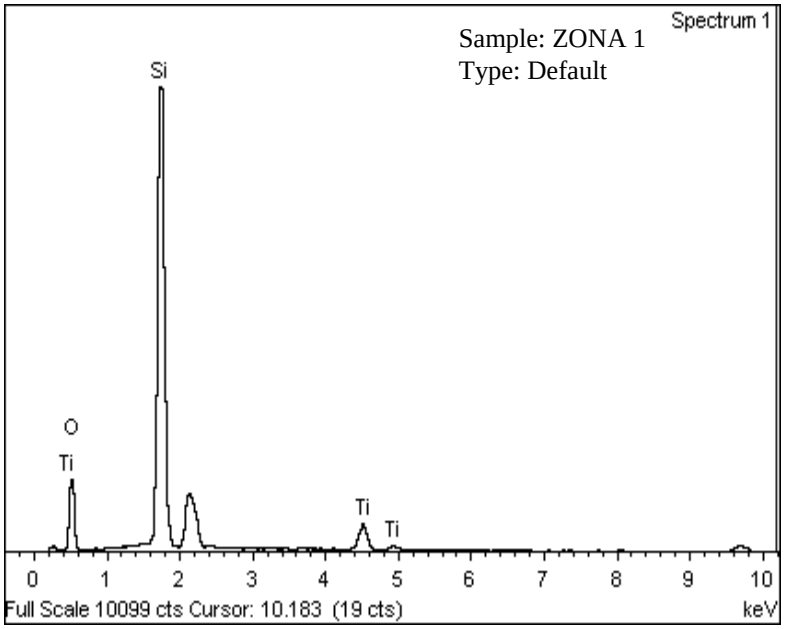


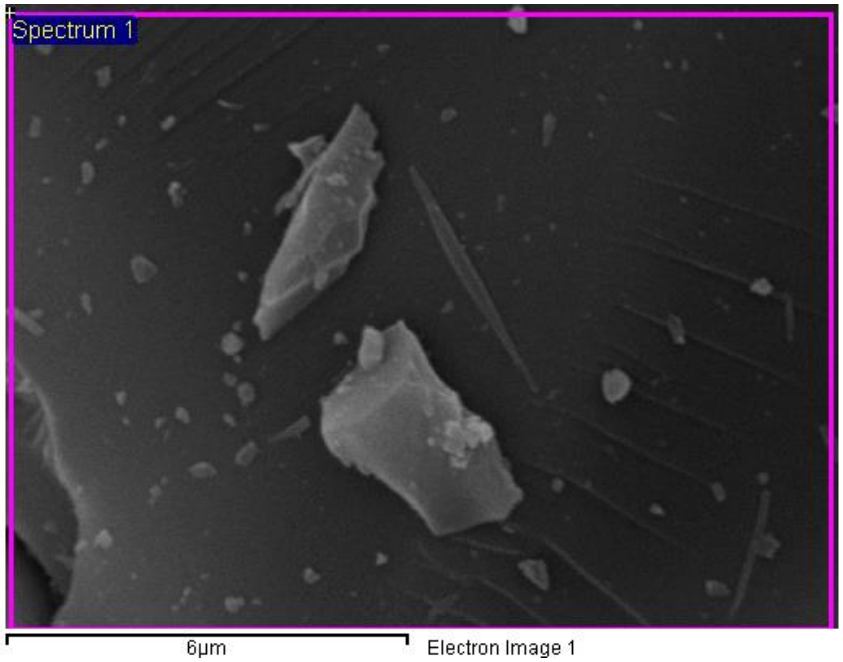
Figura 3-19: Microfotografías SEM del óxido mixto de Titanio y Silicio sintetizado.

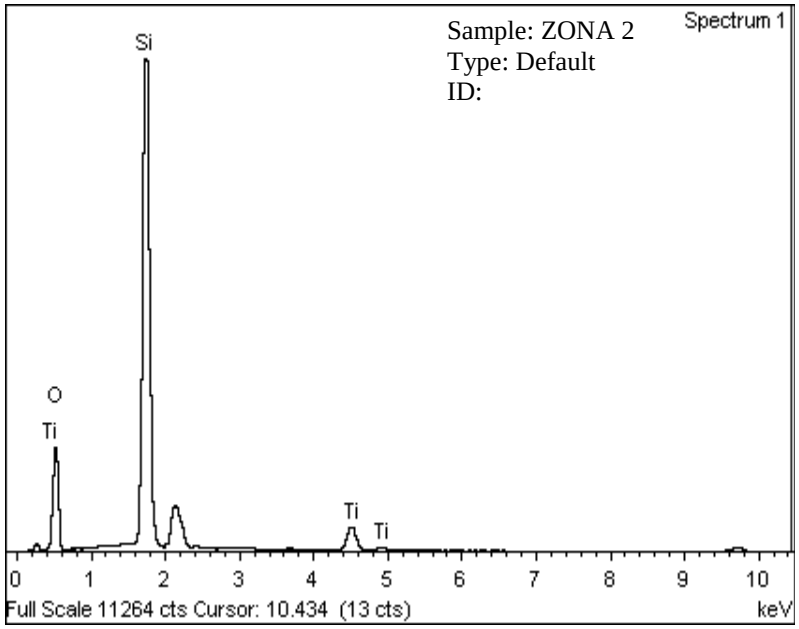




Elemento	%
O K	42.70
Si K	50.18
Ti K	7.12
Total	100.00

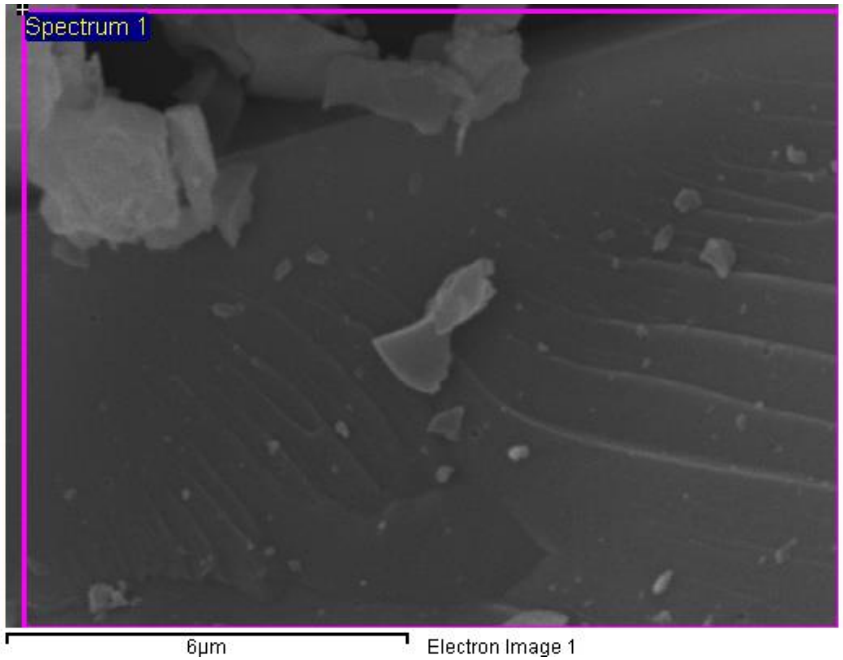
Figura 3-20: Análisis elemental EDX del óxido mixto de Titanio y Silicio sintetizado.

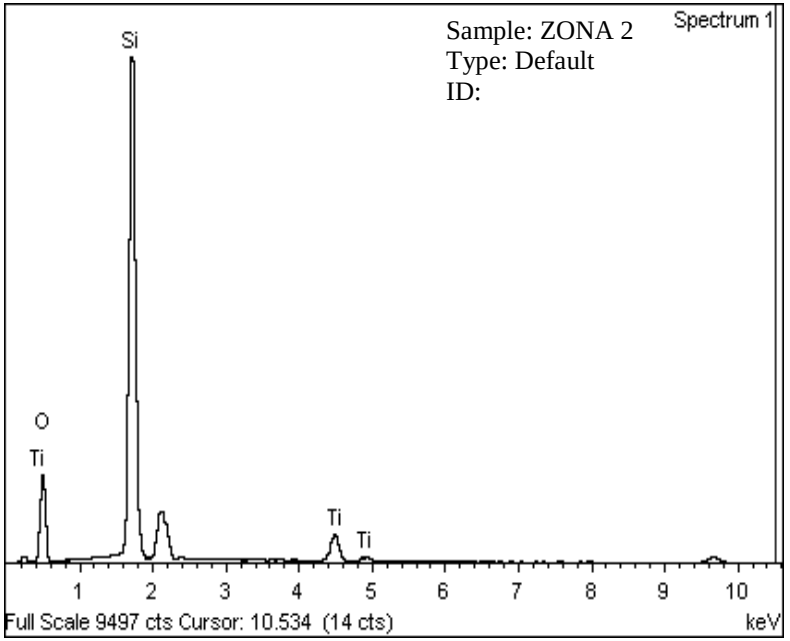




Elemento	% Atómico
O K	48.22
Si K	45.95
Ti K	5.82
Total	100.00

Figura 3-21: Análisis elemental EDX del óxido mixto de Titanio y Silicio sintetizado.





Elemento	% Atómico
O K	45.09
Si K	47.95
Ti K	6.96
Total	100.00

Figura 3-22: Análisis elemental EDX del óxido mixto de Titanio y Silicio sintetizado.

El análisis SEM-EDX llevado a cabo en diversas regiones del material obtenido demuestra que corresponde a un óxido mixto de Ti-O-Si, en el que la proporción varía ligeramente, siendo el Silicio el componente mayoritario cuyo contenido oscila entre el 45 y el 50%, por su parte, el Titanio contribuye en un porcentaje comprendido entre 5.82 y 7.12 aproximadamente. Estos datos son congruentes con el resultado del análisis de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva que se ilustra a continuación:

Tabla 3-5: Resultados obtenidos del análisis de fluorescencia de rayos X del óxido mixto sintetizado.

```
Sample    : TiOSi Rep2
Operator  : RC
Comment   : need hole top on the cell : 6um PP
Group     : polvo_vac_PP_6um_102
Date       : 2016-03-22 12:57:29

Quantitative Result
------------------------------------------------------------------------
Analyte      Result        Std.Dev. Proc.-Calc. Line Intensity(cps/uA)
------------------------------------------------------------------------
====[No. 1 Layer]====< Layer1         >================================
                         6.000 um        -------- Fix        --------
--------
--------
====[No. 2 Layer]====< Base           >================================


SiO2        90.473 %        0.153     Quan-FP   SiKa      17.989
TiO2         7.840 %        0.040     Quan-FP   TiKa      28.001
Al2O3        1.687 %        0.055     Quan-FP   AlKa       0.115
```

Es claro que el óxido mixto está conformado principalmente por Silicio y, en menor proporción, Titanio. La distribución de los átomos de Silicio, Titanio y oxígeno en los cristales obtenidos se llevó a cabo un mapeo por energía dispersiva de rayos X, (figuras 3-23 y 3-24). Se observó una distribución homogénea de átomos de Silicio (B), oxígeno (C) y Titanio (D) a lo largo de los cristales de óxido mixto sintetizados, lo que indica que fue exitosa la heterocondensación de titanio y silicio en la síntesis.

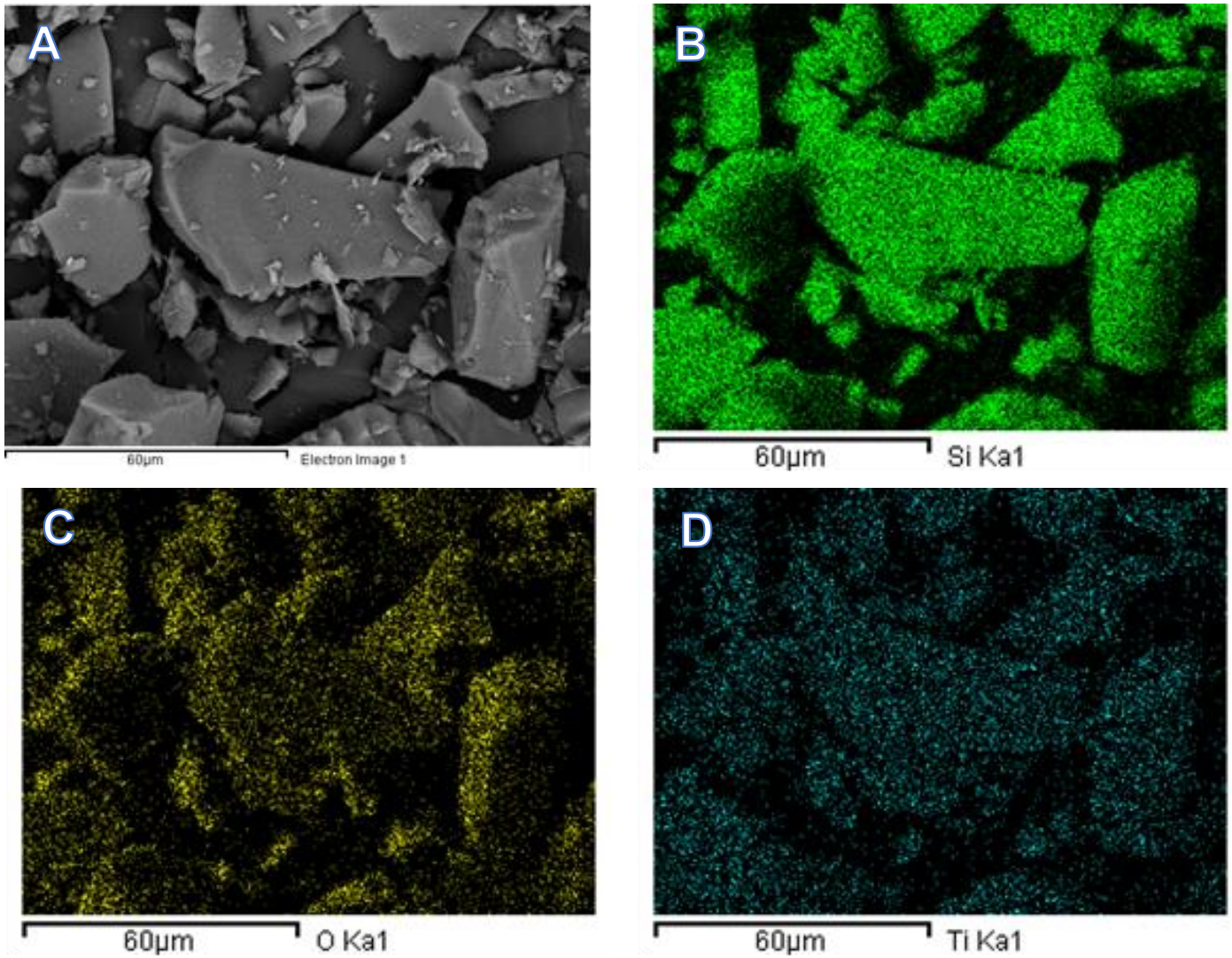


Figura 3-23: Microfotografías de mapeo elemental SEM-EDX del material de Titanio y Silicio sintetizado. A) Imagen SEM, B) Si Ka1, C) O Ka1, D) Ti Ka1.

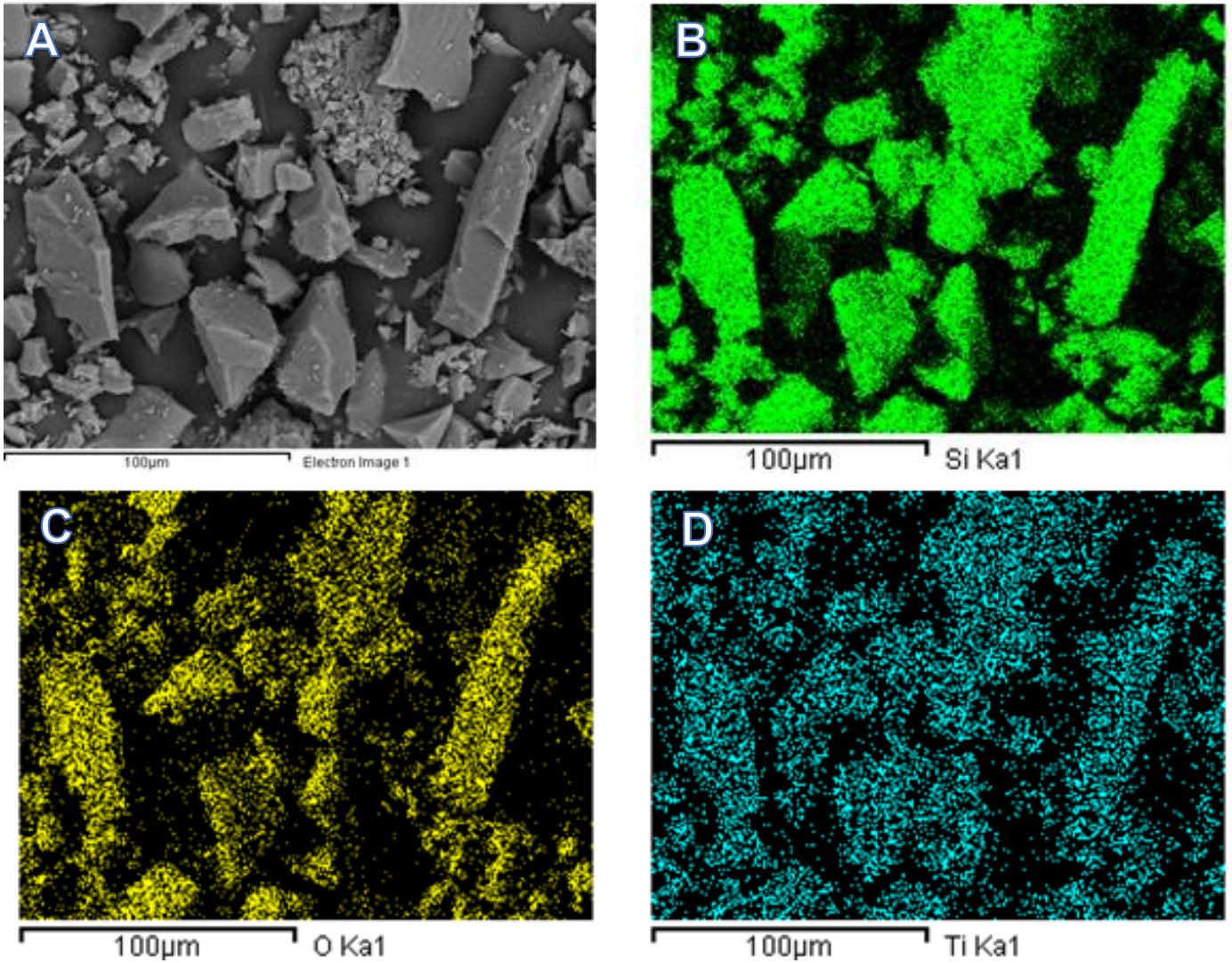


Figura 3-24: Microfotografías de mapeo elemental SEM-EDX del material de Titanio y Silicio sintetizado. A) Imagen SEM, B) Si Ka1, C) O Ka1, D) Ti Ka1.

Por su parte, en el difractograma de rayos X de la figura 3-25 se observa un pico ancho característico a $\theta = 21{,}70°$ el cual ha sido ampliamente estudiado y corresponde al de un material conformado mayoritariamente por sílice amorfa (H.-S. Chen et al., 2012; Crina Anastasescu, Susana Mihaiu, Silviu Preda, 2016; L. M. L. da Silva et al., 2012; Lenza & Vasconcelos, 2002; Yuanzhi Li & Kim, 2005; Martínez, Palomares-Sánchez, Ortega-Zarzosa, Ruiz, & Chumakov, 2006; Mosquera, Santos, Valdez-Castro, & Esquivias, 2008; Musić, Filipović-Vinceković, & Sekovanić, 2011; Uchiyama, Suzuki, Oaki, & Imai, 2005; J. Wang, Lu, & Xiong, 2014; Bondioli, Taurino, & Ferrari, 2009).

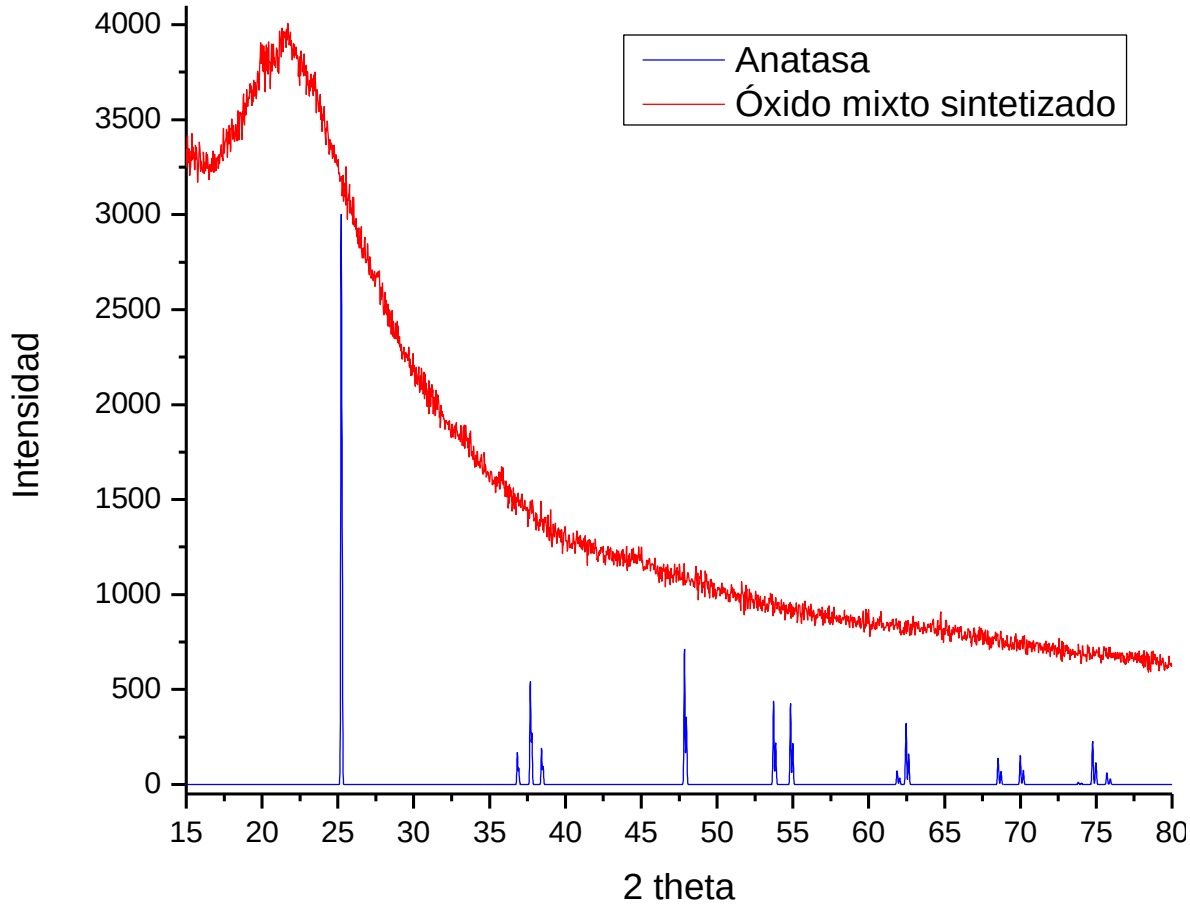


Figura 3-25: Difractograma del óxido mixto de Titanio y Silicio sintetizado.

Autores como Bonne et al., 2010; Guan, 2005; Nandanwar et al., 2014 y Kapridaki et al., 2014 consideran que los picos característicos del TiO_2 en fase anatasa, representados en azul en la figura 3-25, no son apreciables en el difractograma original del material híbrido porque sus señales quedan solapadas por la de la sílice. Aparte de este hecho, Pabón et al., 2007; Izutsu, Nair, & Maeda, 1997; Zhang et al., 2005; Zhao, Xu, Wang, Gao, & Liu, 2004; Ang Thiam Peng, 2005 y Shibata et al., 2006 sustentan que este tipo de difractogramas de óxidos míxtos de Titanio y Silicio dan cuenta de la elevada incorporación, a nivel atómico, de dominios de TiO_2 a lo largo de la matriz de SiO_2 lo cual, concuerda con lo hallado en las microfotografías por mapeo elemental de SEM-EDX que se ilustraron en las figuras 3-23 y 3-24 y en el espectro FTIR que se detalla a continuación:

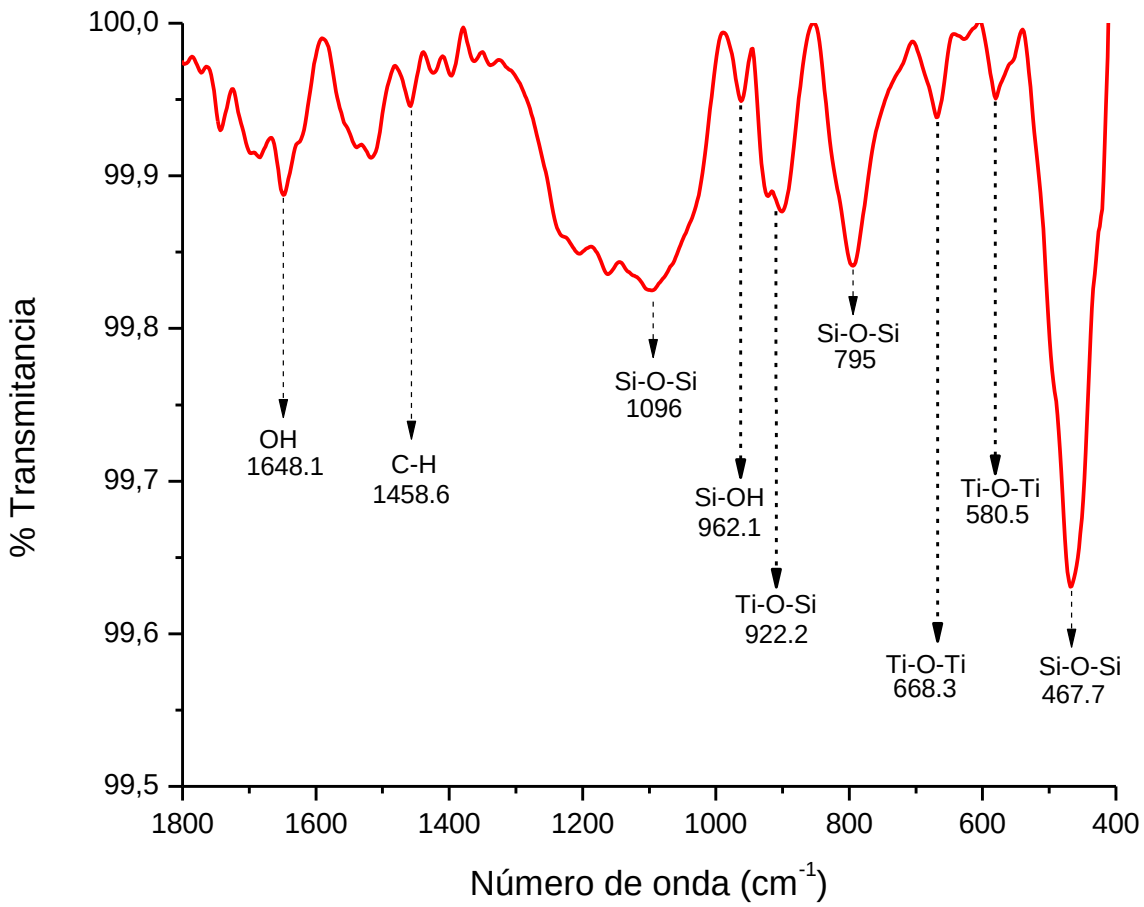


Figura 3-26: Espectro FTIR del óxido mixto de Titanio y Silicio sintetizado.

Dado que el análisis SEM-EXD ni XRD no permiten, en sí mismos, establecer de manera concluyente, la presencia de enlaces Ti-O-Si, se analizaron los espectros FTIR y de reflectancia difusa que se muestran en las figuras 3-26 y 3-27 respectivamente, con el fin de descartar la posible obtención de partículas de dióxido de Titanio adsorbidas en la matriz de sílice como lo plantean Z. Li et al., 2005.

Así, tomando en consideración los picos de interés listados en la tabla 2-2, se evidencia la presencia del modo vibracional del enlace Ti-O-Si en 922.25 cm^{-1}, que demuestra que se logró una heterocondensación de ambos elementos durante la síntesis sol-gel, en vez de una adsorción tipo Van Der Waals del Titanio sobre la matriz de sílice, como también fue demostrado por Kapridaki & Maravelaki-Kalaitzaki, 2013, Biviana Llano, Marin, & Restrepo, 2007 y D. A. Kumar, Shyla, & Xavier, 2012. El espectro de reflectancia difusa de la figura 3-25 ubica al pico Ti-O-Si en 940.1 cm^{-1} como reporta Vives & Meunier, 2008.

Según Pabón Gelves et al., 2013 y Pinho & Mosquera, 2011, esta banda característica del enlace Ti-O-Si está íntimamente ligada a la del modo vibracional de grupos silanol Si-OH libres, llegando a solaparse en ocasiones como también reportan Gao & Wachs, 1999, Soult et al., 2002 y Rasalingam et al., 2014. Sin embargo, es claro en el espectro FTIR, que la banda de los grupos Si-OH es completamente distinguible toda vez que se ubica en la región de los 962cm^{-1}.

Los modos de elongación simétricos característicos del enlace Ti-O-Ti se encuentran en 580.45 cm^{-1} y 668.31 cm^{-1} como lo demuestran Yaseen et al., 2017, Pirson et al., 1995, y Larbot, Laaziz, Marignan, & Quinson, 1992. De hecho, Hu, Li, & Fan, 2012 consideran que, en el material obtenido, la presencia de esta banda demuestra la presencia de TiO_2 cristalino. Por otro lado, el pico intenso a 467.72 cm^{-1} corresponde a la torsión del enlace Si-O-Si (Woo-Sik Kim, Jinsoo Kim, Jae-Won Lee, 2007).

De acuerdo con Zhang, Zhang, & Chan, 2005, Ang Thiam Peng, 2005 y Navarrete, Lopez, Gomez, & Figueras, 1996, existen bandas relacionadas con los modos de vibración de torsión simétrica y asimétrica del enlace Si-O-Si, las cuales,

corresponden a las obtenidas en 795 cm^{-1} y 1096 cm^{-1} respectivamente. Por su parte, el elongamiento simétrico del grupo Si-O-Si se ubica en 467.7 cm^{-1} .

La banda observada a 1648.13 cm^{-1} corresponde, como lo reporta Nandanwar, Singh, Syed, & Haque, 2014 y L. M. L. da Silva et al., 2012 a modos de torsión de grupos OH de restos de agua quimisorbida en la matriz del material híbrido. De hecho, Z. Li et al., 2005 consideran que las especies de Ti^{4+} ligan moléculas de agua gracias a que se comportan como ácidos de Lewis.

El pico en 1458.6 cm^{-1} que se relaciona con vibraciones C-H que, según Amlouk et al., 2006, puede ser atribuido a restos orgánicos que permanecen en el material inclusive luego del proceso de calcinación. Por su parte, el espectro de reflectancia difusa de la figura 3-27 ubica un pico adicional de C-H en 2851.5 cm^{-1} como reporta Pirson et al., 1995.

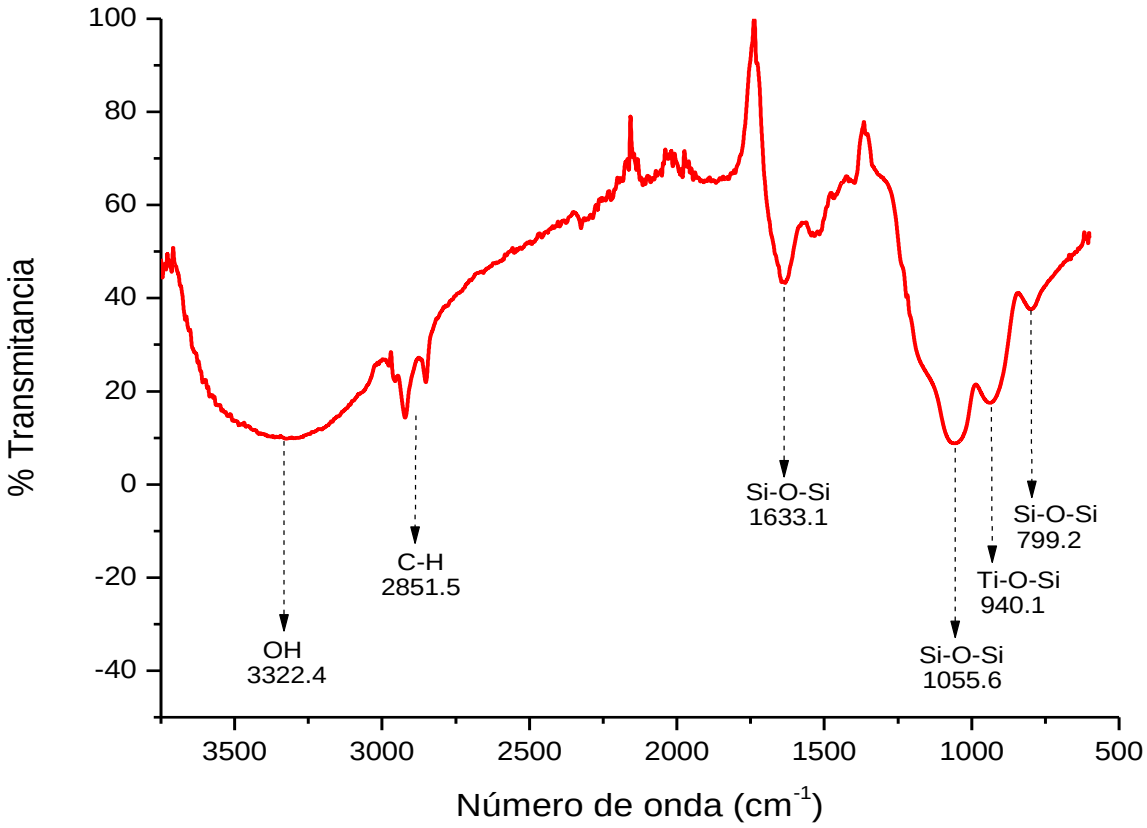


Figura 3-27: Espectro FTIR-ATR del óxido mixto de Titanio y Silicio sintetizado.

El análisis por reflectancia difusa permitió además determinar la presencia de enlaces silanol Si-OH relacionados con humedad a través de la banda ancha ubicada en los 3322.4 cm^{-1} como lo reportan G.Orcel, J.Phalippou, 1986, Smitha et al., 2010, Qourzal et al., 2009; Venkateswara Rao, Latthe, Nadargi, Hirashima, & Ganesan, 2009. Del mismo modo, fueron evidenciados los enlaces de tipo Ti-O-Si a 940.1 cm^{-1}.

Luego de aplicar el método BET (Brunauer-Emmett-Teller) a los datos con los que se construyó la recta que se ilustra en el anexo 2, se obtuvo un área superficial del óxido mixto sintetizado de 258.40 ± 1.53 m^2/g, la cual, es congruente con lo sustentado por Sirimahachai, Ndiege, Chandrasekharan, Wongnawa, & Shannon, 2010, Biviana Llano et al., 2007 Klankaw, Chawengkijwanich, Grisdanurak, & Chiarakorn, 2012, Pabón Gelves et al., 2013, Machida, Norimoto, Watanabe, Hashimoto, & Fujishima, 1999, Ahmed & Attia, 1995; Carl Anderson & Bard, 1995, 1997; Aronson, Blanford, & Stein, 1997; Brodzik et al., 2008; Dagan, Sampath, & Lev, 1995; Fu, Clark, Yang, & Anderson, 1996; Hsien, Chang, Chen, & Cheng, 2001; Shul, Kim, Haam, & Han, 2003; Yoda, Suh, & Sato, 2001; Z. Li et al., 2005, quienes establecen que se producen notables incrementos del área superficial de materiales de dióxido de Titanio cuando estos se soportan en una red con alto contenido de sílice. A modo de comparación, este valor de área superficial es mayor a que normalmente se ha reportado para el dióxido de Titanio puro (Klankaw et al., 2012; Luís Pinho & Mosquera, 2011) y tomando en cuenta que el óxido mixto sintetizado se compone de un 90.473% de óxido de Silicio (como se encontró en el análisis de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva), un área superficial como la obtenida en este trabajo supone que se produjo una dispersión homogénea de partículas de óxido de Titanio toda vez que, como sustenta D. A. Kumar et al., 2012 la aglomeración se ve limitada por la red de sílice, este hecho concuerda con lo encontrado en las microfotografías SEM-EDX de las figuras 3-23 y 3-24. Así, es de esperar que el material sintetizado tenga la capacidad de adsorber contaminantes eficientemente, lo que permite que reaccionen con partículas fotocatalíticamente

activas de dióxido de Titanio, favoreciendo su descomposición (Phanikrishna Sharma, Durga Kumari, & Subrahmanyam, 2010).

De hecho, Kim, Shul, & Han, 2005; Gude, Gun'ko, & Blitz, 2008; Nilchi, Janitabar-Darzi, & Rasouli-Garmarodi, 2011 y Yuanzhi Li & Kim, 2005 consideran que la incorporación de dióxido de Titanio en una red de sílice amorfa permite incrementar su estabilidad y favorece su acción fotocatalítica.

3.1.3 Determinación de la resistencia a la cristalización de sales (UNE-EN-12370:1999)

Las probetas utilizadas para este análisis se enumeraron como 2R para el espécimen recubierto de óxido mixto autolimpiante, mientras que la no recubierta como 2- como se muestra en la siguiente figura:

Figura 3-28: Probetas de roca empleadas en la aplicación de la norma 12370:1999.

La inmersión se llevó a cabo de acuerdo con lo exigido en la norma UNE: EN1270:1999 como se ilustra:

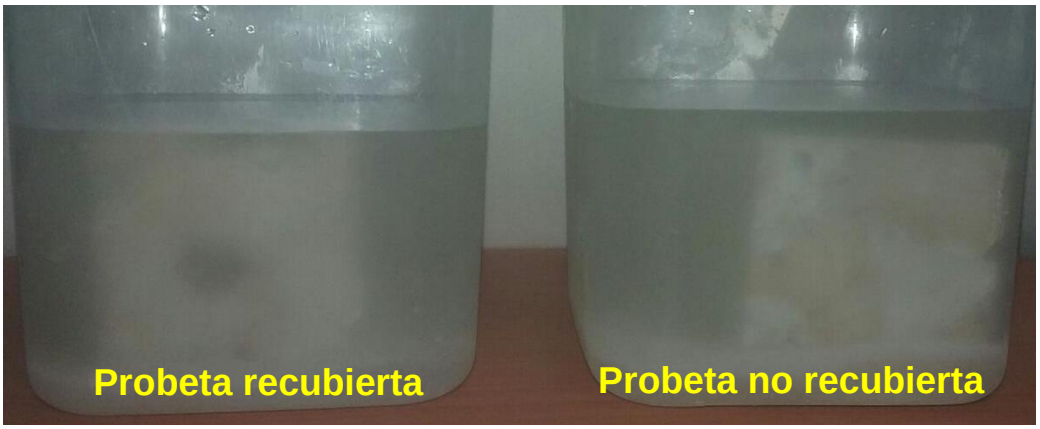


Figura 3-29: Inmersión a 20°C de probetas en solución de sulfato de sodio al 14% p/p.

Las pérdidas de peso producidas por la acción corrosiva del sulfato de sodio fueron evidenciadas con el transcurrir de los ciclos de inmersión/tratamiento térmico como se muestra en las figuras 3-30 y 3-31:

Figura 3-30: Fractura de probeta no recubierta por acción del sulfato de sodio a 20°C durante el cuarto ciclo.

Figura 3-31: Apariencia física de probetas luego de siete ciclos.

Se llevaron a cabo nueve ciclos antes de la ruptura completa de la probeta no recubierta ilustrada en la figura 3-32, razón por la cual, se interrumpió el ensayo.

Figura 3-32: Ruptura completa de la probeta no recubierta 2- al cabo de 9 ciclos.

La figura 3-33 explica gráficamente lo ocurrido durante los ciclos de inmersión a 20°C y secado a 105°C. Con base en lo expuesto en la sección 1.2.2.3, el sulfato de sodio puede hidratarse durante ciclos de recristalización de mirabilita (anhidra) a thenardita (decahidrato), lo cual, incrementa su volumen al interior de sus poros y produce sobrepresiones al interior de la matriz de las rocas causando su agrietamiento y ruptura, además, se producen pérdidas de material por formación de sulfato de calcio y carbonatos de sodio contrario a lo observado en la roca recubierta (Alves, C., Figueiredo, C., Maurício, 2017; Andriani & Walsh, 2007; Bergamonti et al., 2013, 2015; Cultrone, C., Madkour, 2013; D. Benavente, J. Martínez-Martínez, N. Cueto, 2007; R. Striani, C. Esposito Corcione, G. Dell'Anna Muia, 2016).

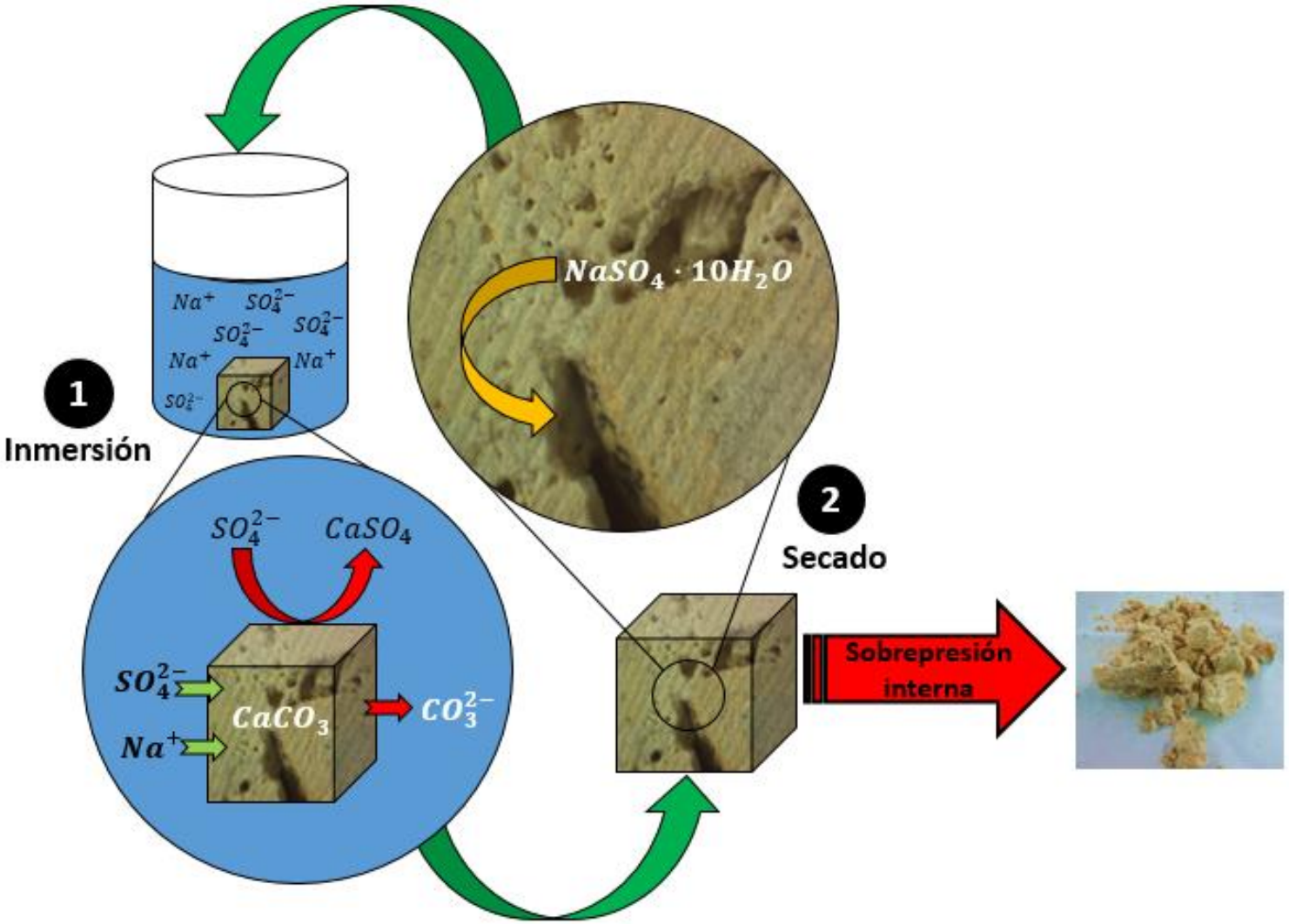


Figura 3-33: Representación esquemática de los efectos causados por la cristalización de sales al interior de la matriz de las rocas no recubiertas.

Una vez interrumpido el ensayo se graficaron las pérdidas de masa en términos de porcentajes vs el número de ciclos llevados a cabo como se muestra a continuación:

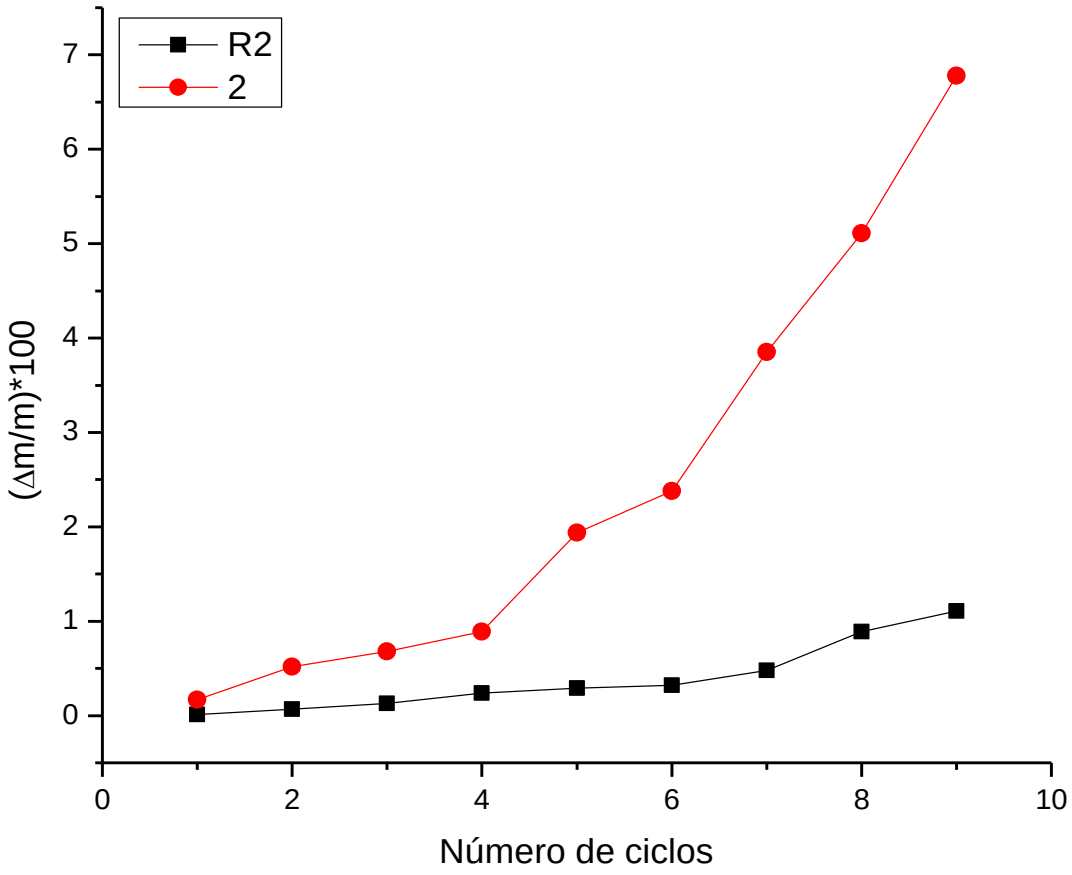


Figura 3-34: Relación entre la pérdida de masa de probetas vs el número de ciclos de cristalización de sales.

Es evidente que hay una menor resistencia a la cristalización en la roca no recubierta ya que pierde casi siete veces más masa en igual número de ciclos con respecto a la roca recubierta.

Por otro lado, hubo una mayor resistencia a la cristalización en la muestra recubierta en virtud del efecto protector de los poros que le otorgó el óxido mixto a su superficie.

3.1.4 Determinación de la resistencia mecánica de rocas en forma de cubos de 50 mm de lado (NTC 220)

Se llevó a cabo la determinación de la resistencia mecánica de una probeta no recubierta con el fin de tener una idea de su resistencia y se comparó con la encontrada para la probeta recubierta que fue capaz de resistir nueve ciclos de inmersión y secado.

Tabla 3-6: Datos de resistencia mecánica según NTC 220.

ANCHO DE LAS MUESTRAS: 1" 5,08 cm					
ALTURA DE LAS MUESTRAS: 1" 5,08 cm					
		Carga kN	Área (cm^2)		
CILINDRO No.	MUESTRA	CARGA kN	AREA cm^2	RESISTENCIA COMPRESION	
				kg/cm^2	Psi ($Lb/pulg^2$)
RCF		57,7	25,00	230,80	3297,1
R2		56,1	25,00	224,40	3205,7

Fuente: Barrios Padilla Ingeniería S.A.S. 2017.

Se encontró, de acuerdo con la tabla 3-6, que la roca recubierta R2 mantuvo su resistencia mecánica mostrando una desviación de apenas un 2.85% con respecto a la roca coralina fresca usada como blanco, ello confirma lo encontrado en el ensayo de cristalización acerca del efecto protector que ejerce el recubrimiento autolimpiante en la probeta ensayada.

3.1.5 Determinación de actividad catalítica de superficies en un medio acuoso por degradación de azul de metileno ISO 10678:2010

Se llevó a cabo la evaluación comparativa de las propiedades fotocatalíticas del recubrimiento aplicado sobre la superficie de tres probetas de material pétreo vs especímenes de material pétreo sin recubrir, a través de la degradación de una solución acuosa de azul de metileno de concentración $10 \pm 0{,}5\ \mu mol/L$ en presencia de una lámpara de luz ultravioleta de mercurio de 150 W de potencia, con una longitud de onda de 365 nm la cual, se ubicó a unos 20 cm de distancia de la superficie de los recipientes plásticos adheridos sobre las probetas.

Adicionalmente se llevó a cabo el análisis por triplicado de la degradación de azul de metileno en la oscuridad por materiales pétreos no recubiertos, con el fin de establecer que la fotodegradación es causada principalmente por el óxido mixto aplicado en especímenes recubiertos.

La longitud de onda a la cual se llevó a cabo la determinación de la degradación fue de 660 nm en un espectrofotómetro UV-vis Thermo Scientific Evolution 60S.

La figura 3-35 ilustra el montaje aplicado, se omitieron los baños de hielo empleados para mantener las soluciones a 23°C durante todo el ensayo:

Figura 3-35: Montaje empleado en la degradación fotocatalítica de azul de metileno. Fuente: El autor, 2016.

El porcentaje de degradación de colorante se calculó con base en la siguiente ecuación:

$$\%\, Degradación\ = \frac{A_0 - A}{A_0} \cdot 100$$

Donde A_0 y A son las absorbancias de la muestra evaluadas antes y después de la fotodegradación respectivamente. Los datos reportados se obtuvieron luego de aplicar los análisis por triplicado tomando muestras de la solución cada 10 minutos durante 180 minutos.

En el caso de las probetas no recubiertas se encontró que la absorción de colorante por acción de la superficie alcanzó en promedio el grado de saturación luego de 70 minutos, lo que demuestra una incidencia despreciable del efecto de fotólisis como indican Nandanwar, Singh, Syed, & Haque, 2014.

Por su parte, los materiales recubiertos mostraron una considerable actividad fotocatalitica en virtud de la fotodegradación de azul de metileno en el mismo lapso de tiempo.

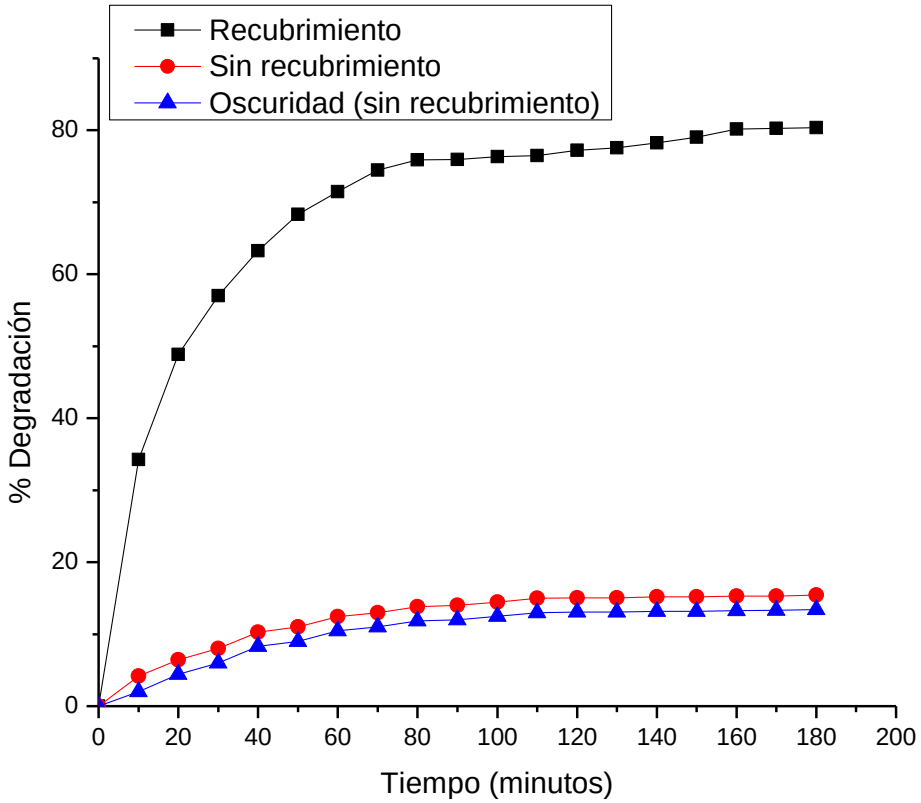


Figura 3-36: Descomposición de azul de metileno con respecto al tiempo.

Este comportamiento es reportado de forma similar en (Malnieks, Mezinskis, Pavlovska, Bidermanis, & Pludons, 2015) quienes atribuyen la alta capacidad catalítica del óxido mixto usado como recubrimiento a la considerable área superficial que otorga la red de sílice, demostrada en el análisis por difracción de rayos X además de la formación de enlaces catalíticamente activos de Ti-O-Si evidenciados en los espectros de infrarrojo. De hecho, la acelerada degradación en los primeros 60 minutos del ensayo se debe, como lo reporta (Luis Pinho, Hernandez-Garrido, Calvino, & Mosquera, 2013) a que el azul de metileno se adsorbe considerablemente sobre la superficie del material híbrido, lo que logra que este colorante interaccione fotoquímicamente con los sitios activos de dióxido de titanio y se produzcan las reacciones de descomposición de la figura 3-37 que proponen Dariani, Esmaeili, Mortezaali, & Dehghanpour, 2016:

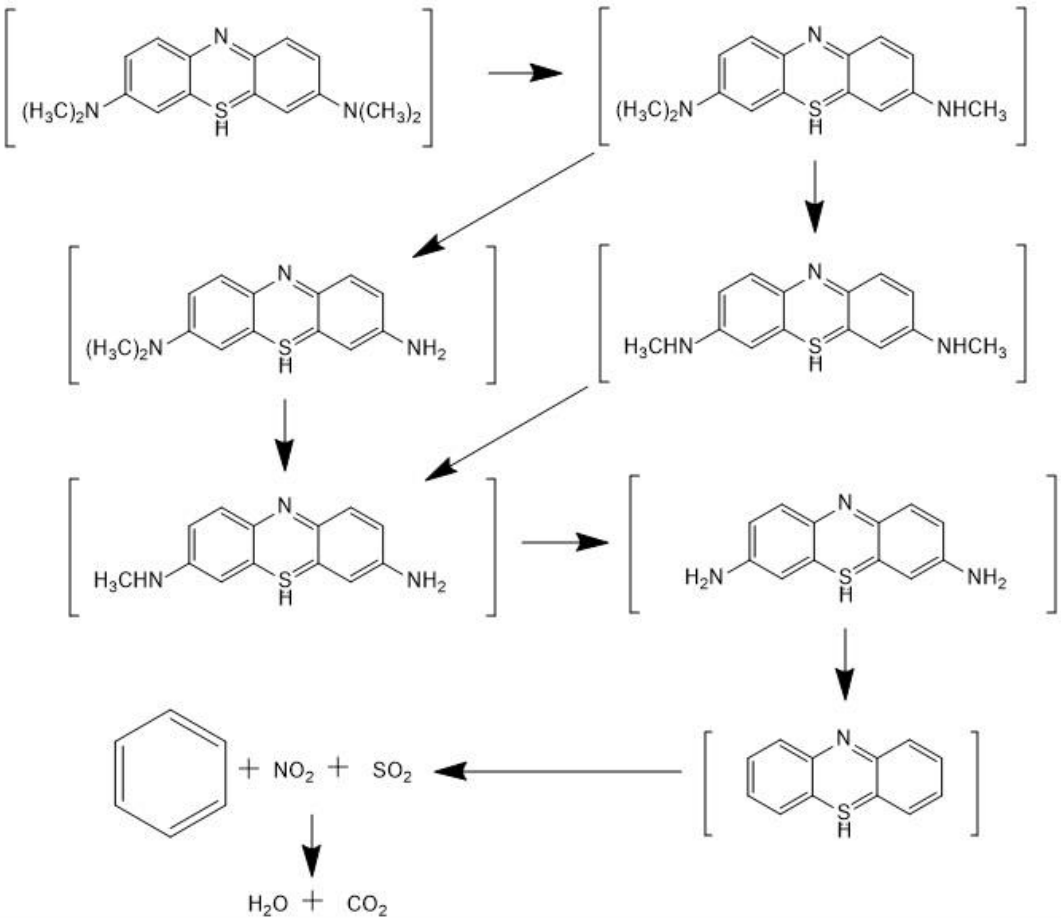


Figura 3-37: Degradación fotoquímica del azul de metileno a través de N-demetilaciones sucesivas.

Estas reacciones ocurren porque el dióxido de titanio causa la N-desalquilación consecutiva de grupos alquilamino terminales auxocrómicos hasta la mineralización completa de la molécula en dióxido de carbono y agua. Todo lo expuesto demuestra la potencial funcionalidad del óxido mixto sintetizado en recubrimientos de materiales pétreos con fines de restauración gracias a sus propiedades autolimpiantes.

4. CONCLUSIONES

- El costo de producción de 1 kilogramo de óxido mixto en solución es de $358.394,52 pesos.
- El rendimiento en metros cuadrados por galón es de aproximadamente 5,67.
- Los procesos de intervención que se llevan a cabo en pro de la conservación del lienzo amurallado de la ciudad de Cartagena en la actualidad son insuficientes en el sentido de que no se concentran en medidas que contrarresten el avance del biodeterioro.
- La microscopia estereoscópica permite observar, con nivel avanzado de detalle, el estado actual de la superficie de las rocas conformantes del Baluarte de Santo Domingo, por lo tanto, es una medida confiable que permite evidenciar la presencia, a grandes rasgos, de especies biodeteriorantes y de daños por acción de la meteorización causada por contaminantes medioambientales.
- El análisis de conductividad permitió demostrar en términos generales el grado de deterioro químico del material pétreo, pues las mediciones realizadas en las muestras de RCF, como de RCM, reflejan el contenido de iones libres de diversas especies químicas descritas que son capaces de causar pérdidas de contenido de calcio.
- Lo anterior se corroboró a través de la absorción atómica, la difracción de rayos X y la espectrometría infrarroja.
- Se debe acidificar el medio en el que se lleva a cabo la prehidrólisis del TEOS con el fin de acelerar su cinética de heterocondensación con titanio.
- Se debe manipular el TTIP en ambiente inerte y tener especial cuidado al momento de ejecutar su hidrólisis con el fin de evitar la formación de dominios de dióxido de titanio antes de la heterocondensación con el dióxido de silicio.
- El proceso sol-gel es una ruta viable para obtener oxidos mixtos homogéneos de gran transparencia, actividad fotocatalítica, considerable área superficial y, además, es capaz de producir heterocondensaciones a temperatura ambiente.

- Se debe aplicar una relación correcta TEOS/H_2O durante la síntesis del óxido mixto con el fin de evitar la formación indeseable de estructuras ramificadas que impidan la posterior heterocondensación con titanio.
- Los óxidos mixtos de titanio y silicio incrementan su área superficial en comparación con los datos encontrados en la literatura para el dióxido de titanio cristalino en fase anatasa. Lo cual, permite que sean fotocatalizadores eficientes en la protección de rocas con fines de restauración.

5. RECOMENDACIONES

- Realizar análisis petrográficos que permitan determinar, con mayor precisión, la naturaleza mineralógica de las rocas que conforman al cordón amurallado de la ciudad de Cartagena.
- Determinar, con estudios microbiológicos, los tipos de especies biodeteriorantes que se encuentran en la superficie de las murallas de Cartagena y caracterizar sus interacciones sinérgicas.
- Llevar a cabo un análisis pormenorizado de las sustancias poliméricas extracelulares que secretan microorganismos como cianobacterias, líquenes y hongos y estudiar la forma en la que degradan la superficie calcárea del monumento.
- Ejecutar la medición de la concentración de contaminantes primarios y secundarios en la zona de incidencia del monumento y contrastarlos con los datos de análisis espectroscópicos de muestras de material pétreo deteriorado con el fin de determinar, de manera más acertada, la relación existente entre ambos efectos.
- Extender el análisis fisicoquímico y microbiológico a la totalidad del área del monumento.
- Aplicar los ensayos contemplados en la norma UNE-EN-1936:2007 denominada “Métodos de ensayo para piedra natural, determinación de la densidad real y aparente y de la porosidad abierta y total” con el fin de determinar la porosidad de muestras de rocas calizas con fines de restauración.
- Llevar a cabo el estudio superficial de rocas expuestas a ensayos de cristalización de sales a través de microscopia electrónica de barrido y espectrometría Raman, con el fín de analizar químicamente los cambios sufridos luego de los ciclos de inmersión y secado.
- Instar a las entidades gubernamentales para que propendan por el desarrollo de trabajos científicos financiados que conduzcan al desarrollo de alternativas de restauración de bienes históricos de la ciudad.

- Llevar a cabo el análisis Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) que permita evidenciar de mejor manera, la presencia de enlaces Ti-O-Si en los óxidos mixtos empleados como recubrimientos autolimpiantes.
- Llevar a cabo un análisis de microscopia electrónica de barrido sobre la superficie de las rocas recubiertas con el fin de evidenciar la ausencia de grietas en el material depositado.
- Estudiar la posible aplicación de materiales que sean fotocatalíticamente activos en el espectro visible, toda vez que, en la práctica, es la fracción más representativa de la radiación solar que incide sobre la superficie terrestre.

GLOSARIO

Coloide: Un coloide es una suspensión en la cual la fase dispersa es tan pequeña (1-1000nm) que las fuerzas gravitacionales son despreciables y las interacciones predominantes son de corto alcance (fuerzas de Van der Waals).

Sol: Un sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido.

Gel: Sustancia química constituida por una estructura tridimensional que resulta de la solidificación del sol y cuyos poros se encuentran ocupados por otras sustancias (usualmente el solvente original del sol) como agua o alcohol, por lo que también se conoce como hidrogel o alcogel.

Hidrolisis: Reacción a través de la cual un alcóxido $M(OR)_n$ reacciona con agua para formar un hidróxido $M(OH)_n$.

$$M(OR)_n + nH_2O \longrightarrow M(OH)_n + nROH$$

Condensación: Reacción que ocurre cuando dos moléculas de hidróxido metálico producidas en la hidrólisis de alcóxido se combinan para dar un óxido metálico.

$$M(OH)_n + M(OH)_n \longrightarrow MOM + H_2O$$

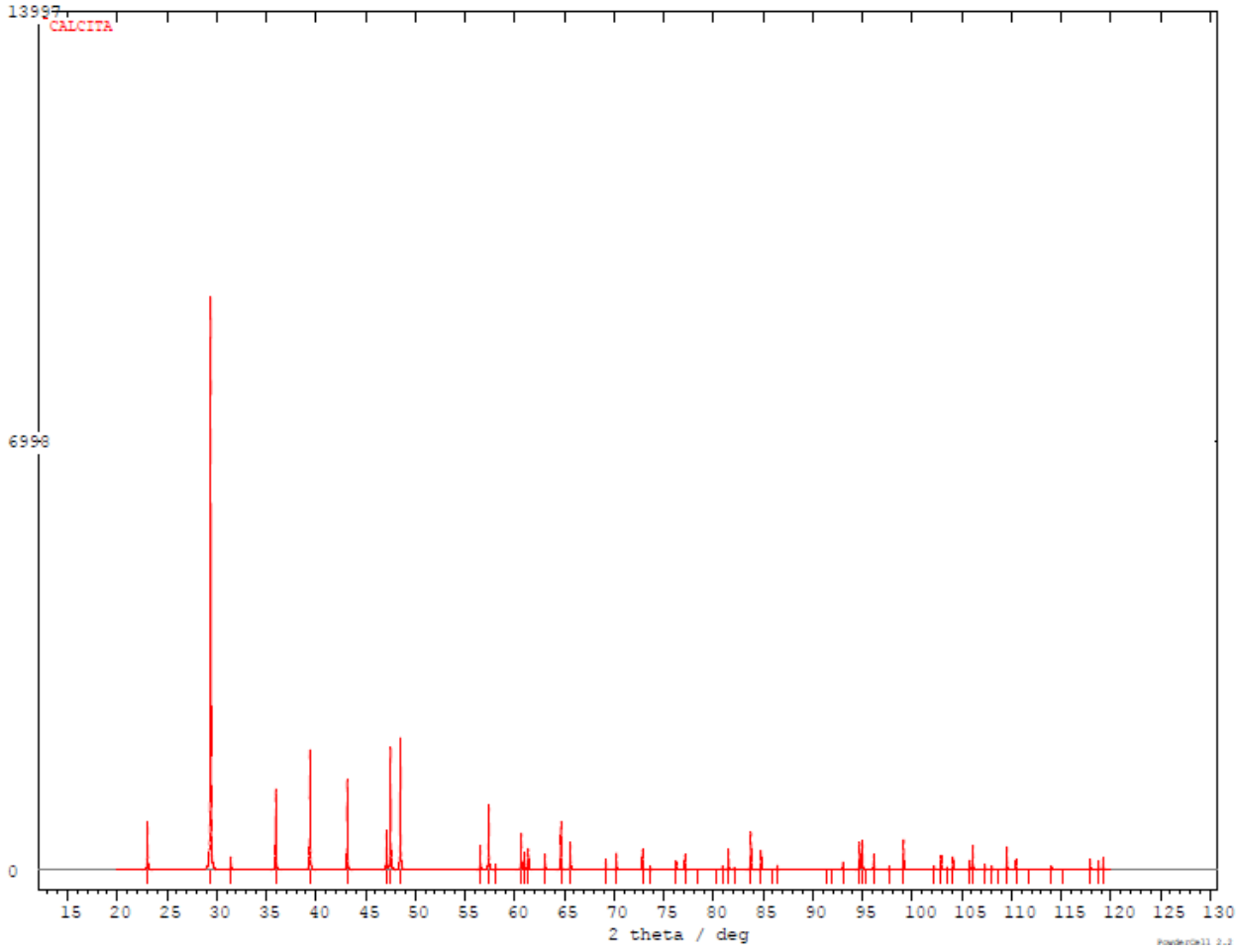
Aerogel: Producto sólido de muy baja densidad que se obtiene luego de reemplazar la fase líquida de un gel con un gas mediante el uso de aditivos químicos o secado supercrítico.

Xerogel: Producto sólido que se obtiene luego de evaporar la fase líquida de un gel por medio de secado térmico, posee la misma estructura tridimensional pero menor porosidad que un aerogel.

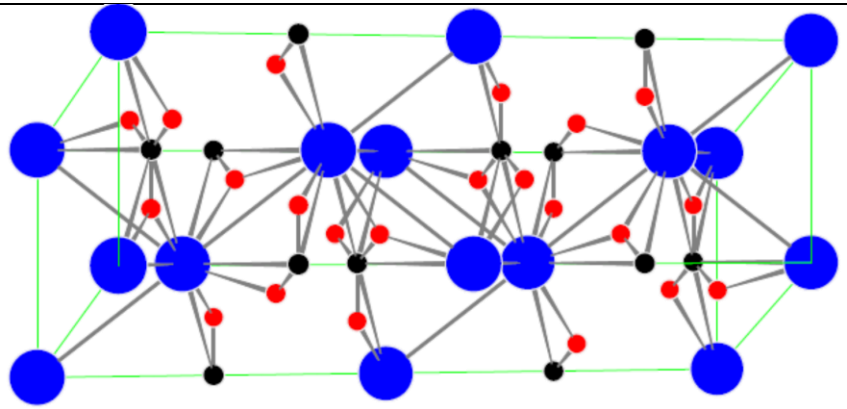
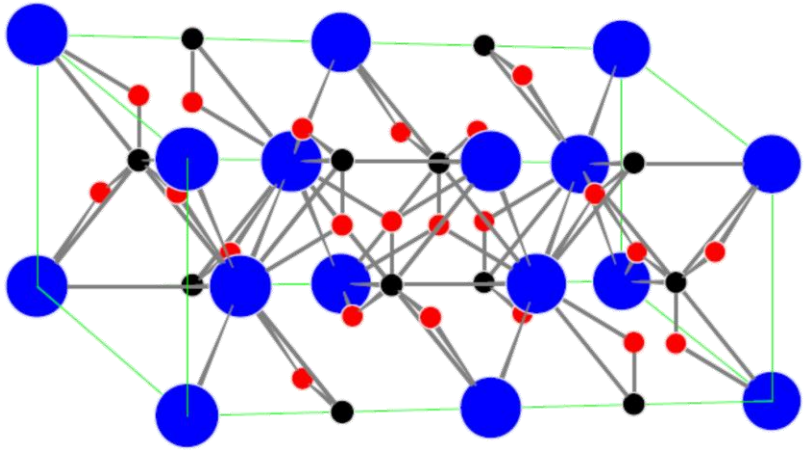
Sinéresis: Es el encogimiento espontáneo e irreversible de la red gelificada como producto de la expulsión del solvente de los poros.

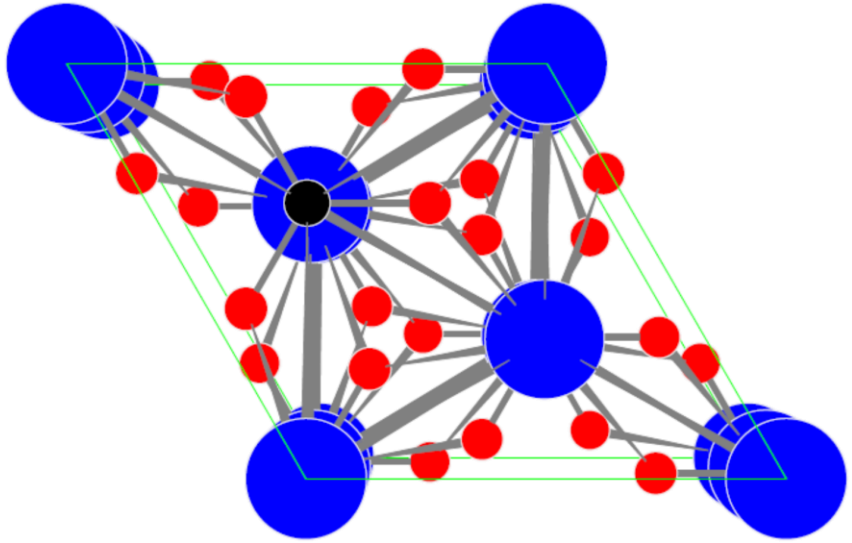
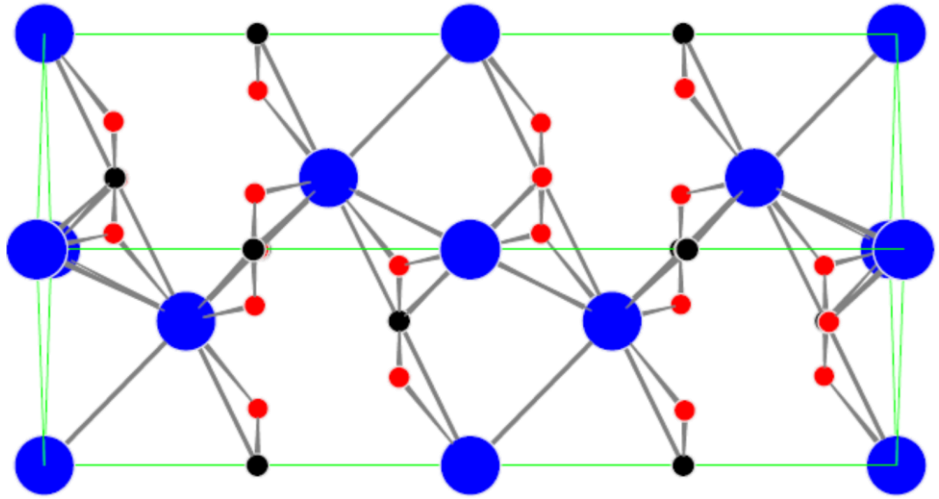
ANEXOS

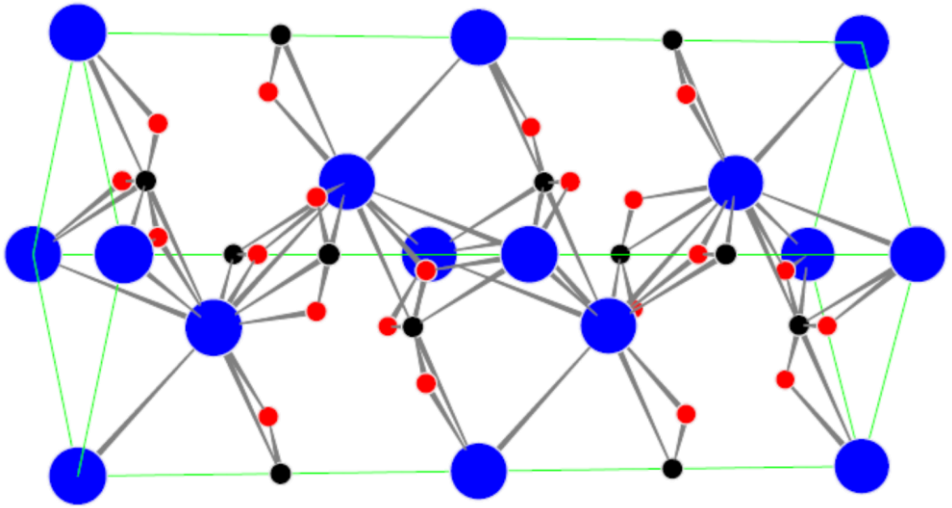
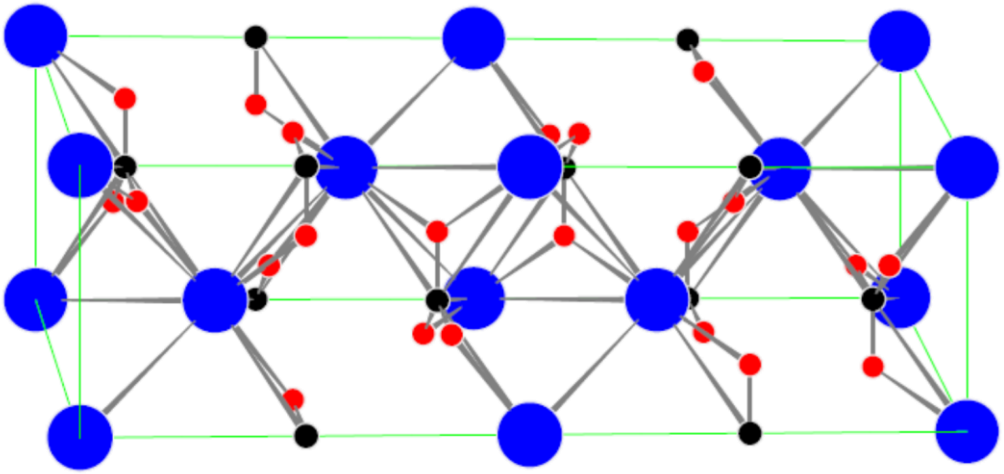
ANEXO 1. Difractograma patrón de calcita generado a través de Software Powercell 2.4.

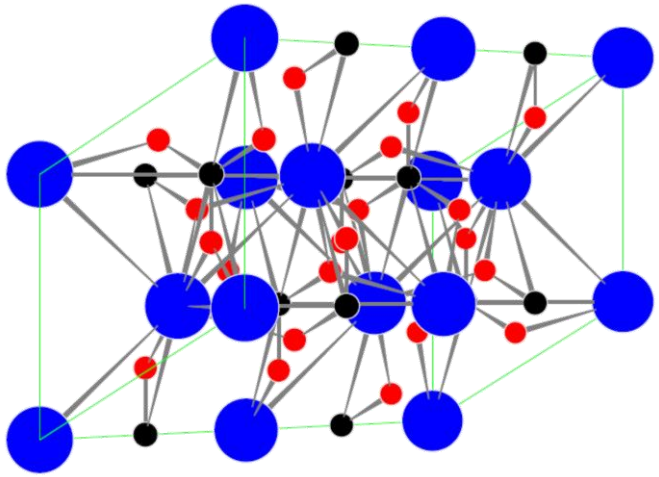
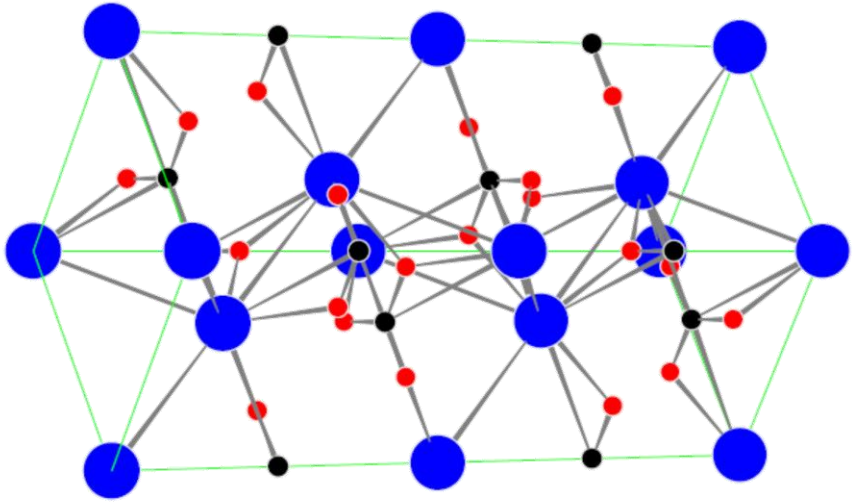


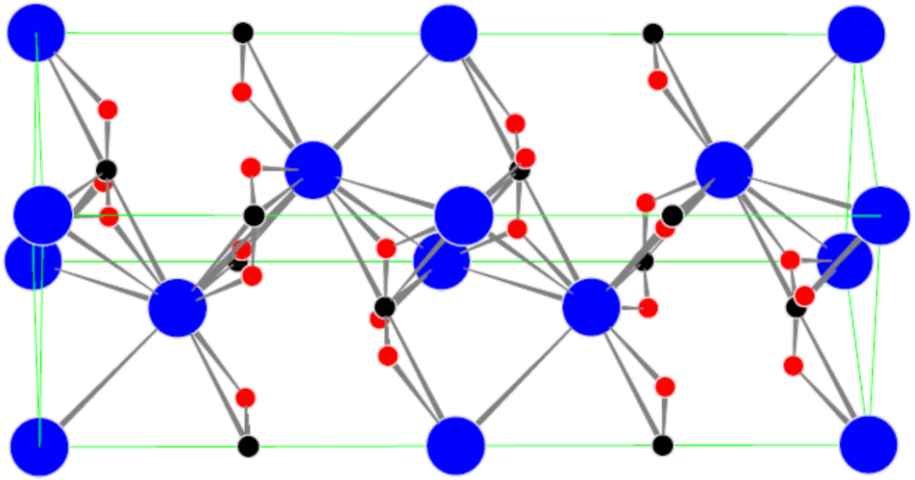
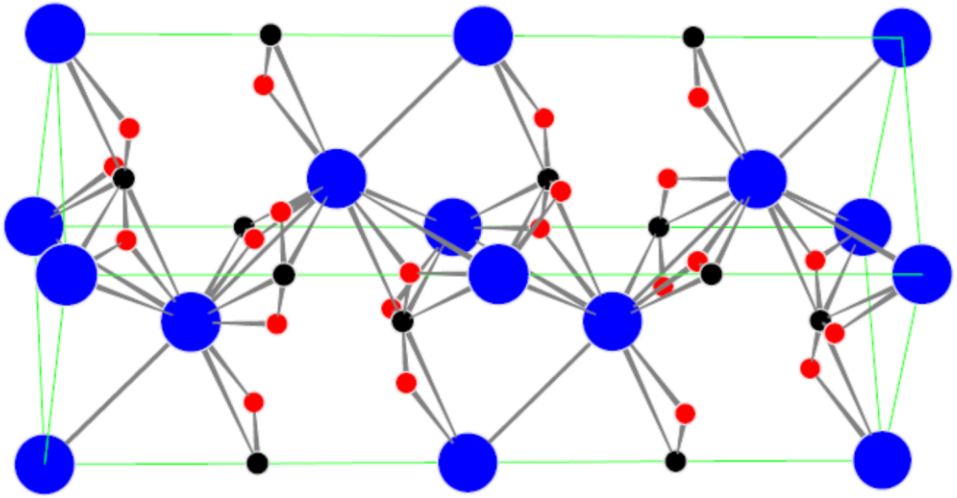
ANEXO 2. Orientaciones de la Fase cristalina de la calcita que ocasiona los picos característicos del su difractograma.

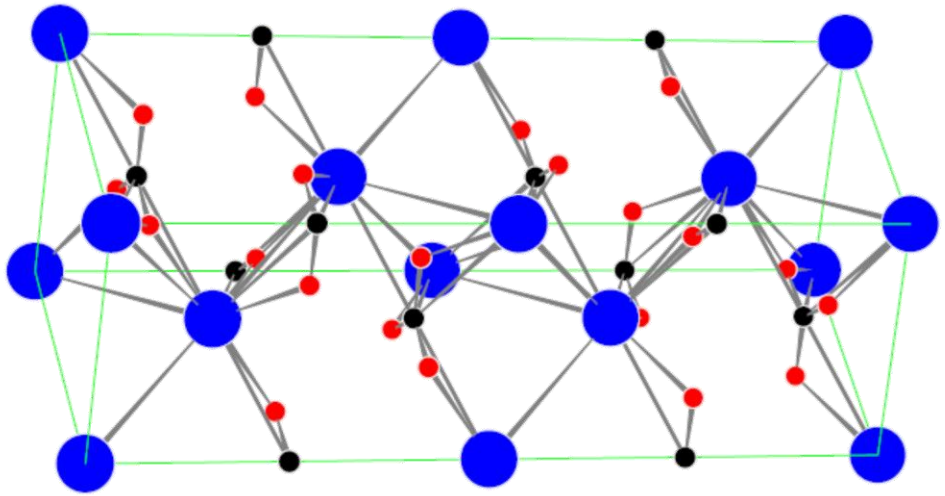
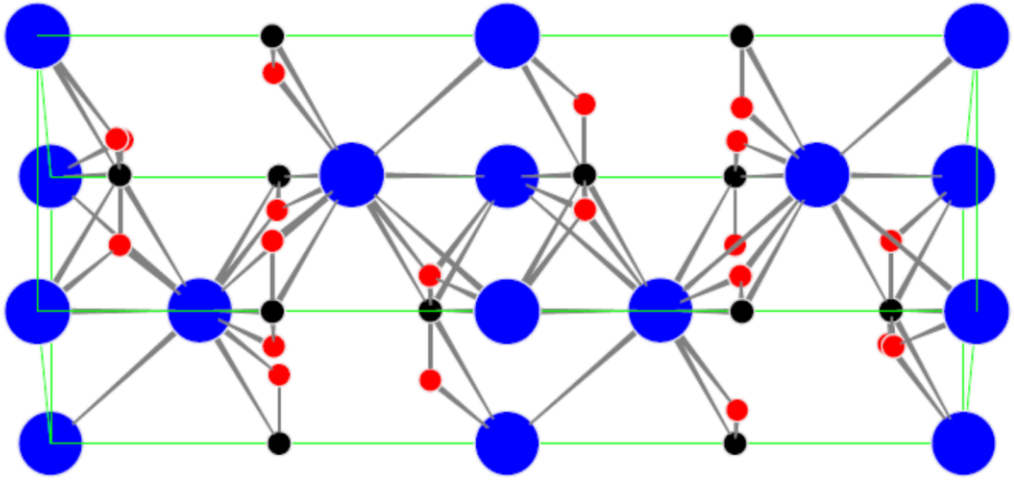
Orientación de cristal	2theta	Índice de miller h k l	Color
	23.05°	0 1 2	Ca C O
	29.40°	1 0 4	Ca C O

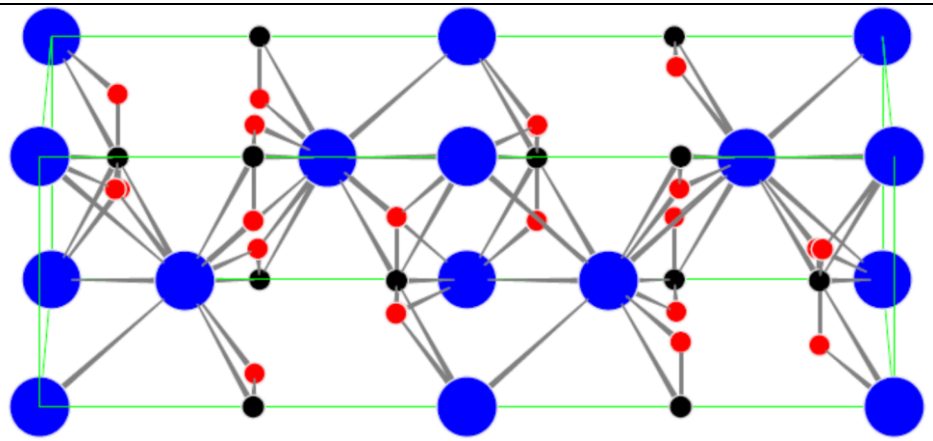
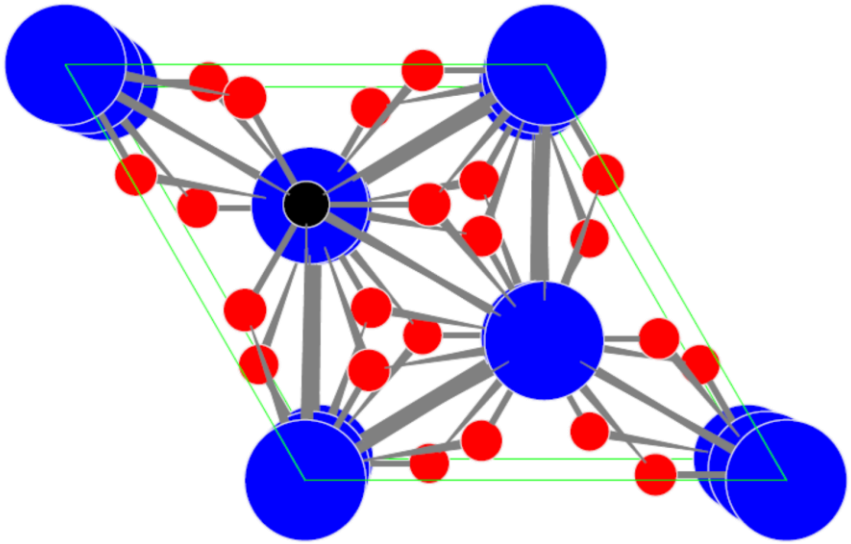
Orientación de cristal	2theta	Índice de miller h k l	Color
	31.43°	0 0 6	Ca C O
	35.97°	1 1 0	Ca C O

Orientación de cristal	2theta	Índice de miller h k l	Color
	39.41°	1 1 3	Ca C O
	43.15	2 0 2	Ca C O

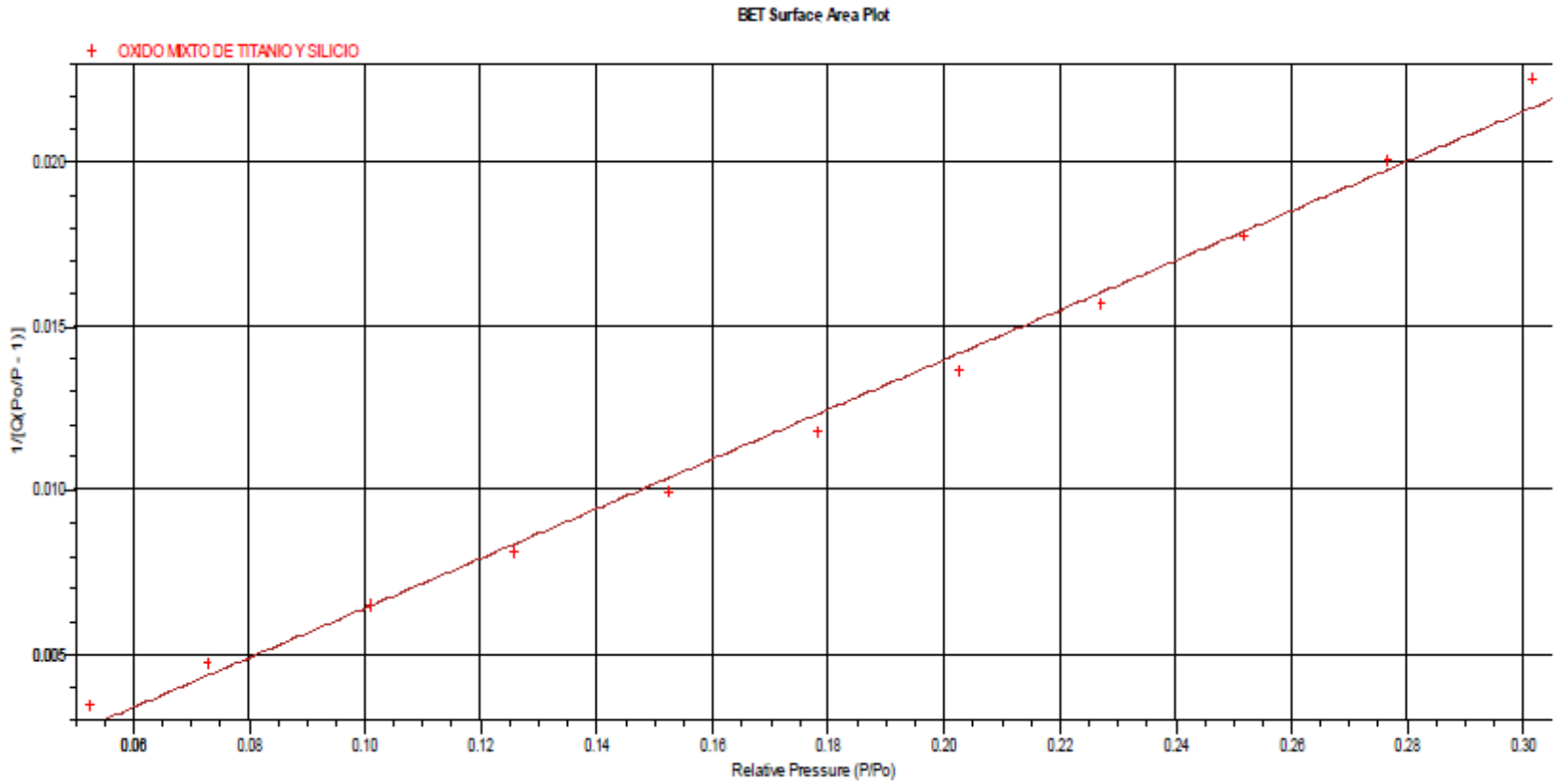
Orientación de cristal	2theta	Índice de miller h k l	Color
	47.50°	0 1 8	Ca C O
	48.50°	1 1 6	Ca C O

Orientación de cristal	2theta	Índice de miller h k l	Color
	56.56°	2 1 1	Ca C O
	57.39°	1 2 2	Ca C O

Orientación de cristal	2theta	Índice de miller h k l	Color
	60.66°	2 1 4	Ca C O
	63.05°	1 2 5	Ca C O

Orientación de cristal	2theta	Índice de miller h k l	Color
	64.65°	3 0 0	Ca C O
	65.61°	0 0 12	Ca C O

ANEXO 3. Gráfico para el cálculo del área superficial de la muestra de Óxido mixto de Titanio y Silicio.



REFERENCIAS

Adachi, T., & Sakka, S. (1988). The role of N,N-dimethylformamide, a DCCA, in the formation of silica gel monoliths by sol-gel method. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *99*(1), 118–128. https://doi.org/10.1016/0022-3093(88)90464-4

Agartan, L., Kapusuz, D., Park, J., & Ozturk, A. (2013). Effect of H2O/TEOT ratio on photocatalytic activity of sol-gel-derived TiO2 powder. *Nanomaterials and Energy*, *2*(6), 280–287. https://doi.org/10.1680/nme.13.00026

Aguado, J., Vangrieken, R., Lopez-Muñoz, M. J., & Marugan, J. (2006). A comprehensive study of the synthesis, characterization and activity of TiO2 and mixed TiO2/SiO2 photocatalysts. *Applied Catalysis A: General*, *312*, 202–212. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.07.003

Ahmed, M. S., & Attia, Y. A. (1995). Aerogel materials for photocatalytic detoxification of cyanide wastes in water. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *186*, 402–407. https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00085-2

Al-Agha, M. R. (2006). Weathering of building stones and its relationship to the sustainable management of the aggregate resources in Gaza Strip, Palestine. *Building and Environment*, *41*(5), 676–686. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.buildenv.2005.02.012

Alapi, T., Sipos, P., Ilisz, I., Wittmann, G., Ambrus, Z., Kiricsi, I., … Dombi, A. (2006). Synthesis and characterization of titania photocatalysts: The influence of pretreatment on the activity. *Applied Catalysis A: General*, *303*(1), 1–8. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2006.01.026

Alemany, L. J., Bañares, M. A., Pardo, E., Martin, F., Galán-Fereres, M., & Blasco, J. M. (1997). Photodegradation of phenol in water using silica-supported titania catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, *13*(3–4), 289–297. Retrieved from http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0031275887&partnerID=tZOtx3y1

Alfieri, I., Lorenzi, A., Ranzenigo, L., Lazzarini, L., Predieri, G., & Lottici, P. P. (2017). Synthesis and characterization of photocatalytic hydrophobic hybrid TiO2-SiO2 coatings for building applications. *Building and Environment*, *111*, 72–79. https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2016.10.019

Allsopp, D., Seal, K. J., & Gaylarde, C. C. (2004). *Introduction to Biodeterioration*. Cambridge University Press. Retrieved from https://books.google.com.co/books/about/Introduction_to_Biodeterioration.html?id=ML2nTPySTOAC&pgis=1

Almquist, C. B., & Biswas, P. (2002). Role of Synthesis Method and Particle Size of Nanostructured TiO2 on Its Photoactivity. *Journal of Catalysis*, *212*(2), 145–156. https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3783

Alves, C., Figueiredo, C., Maurício, A. (2017). A Critical Discussion of Salt Weathering Laboratory Tests for Assessment of Petrological Features Susceptibility. *Procedia Earth and Planetary Science*, *17*, 324–327. https://doi.org/10.1016/J.PROEPS.2016.12.082

Alves, C. A. S., Sequeira Braga, M. A., & Trancoso, A. (2000). *Proceedings of the 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*. *Proceedings of the 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*. Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-044450517-0/50104-5

Amlouk, A., El Mir, L., Kraiem, S., & Alaya, S. (2006). Elaboration and characterization of TiO2 nanoparticles incorporated in SiO2 host matrix. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, *67*(7), 1464–1468. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2006.01.116

Anderson, C., & Bard, A. J. (1995). An Improved Photocatalyst of TiO_2/SiO_2 Prepared by a Sol-Gel Synthesis. *Journal of Physical Chemistry*, *99*(24), 9882–9885. https://doi.org/10.1021/j100024a033

Anderson, C., & Bard, A. J. (1995). Improved photocatalyst of TiO2/SiO2 prepared

by a sol-gel synthesis. *Journal of Physical Chemistry*, *99*(24), 9882–9885. Retrieved from http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0029322348&partnerID=tZOtx3y1

Anderson, C., & Bard, A. J. (1997). Improved photocatalytic activity and characterization of mixed TiO2/SiO2 and TiO2/Al2O3 materials. *Journal of Physical Chemistry B*, *101*(14), 2611–2616. Retrieved from http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0001261376&partnerID=tZOtx3y1

Andriani, G. F., & Walsh, N. (2007). The effects of wetting and drying, and marine salt crystallization on calcarenite rocks used as building material in historic monuments. *Geological Society, London, Special Publications*, *271*(1), 179–188. https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2007.271.01.18

Ang Thiam Peng, Z. Z. & J. H. (2005). Preparation and characterization of porous TiO 2 -SiO 2 mixed oxide. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, *848*, 1–6.

Arai, Y., Tanaka, K., & Khlaifat, A. L. (2006). Photocatalysis of SiO2-loaded TiO2. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, *243*(1), 85–88. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.08.016

Aronson, B. J., Blanford, C. F., & Stein, A. (1997). Solution-Phase Grafting of Titanium Dioxide onto the Pore Surface of Mesoporous Silicates: Synthesis and Structural Characterization. *Chemistry of Materials*, *9*(12), 2842–2851. https://doi.org/10.1021/cm970180k

Arreche, R., Bellotti, N., Blanco, M., & Vázquez, P. (2015). Improved antimicrobial activity of silica–Cu using a heteropolyacid and different precursors by sol–gel: synthesis and characterization. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, *75*(2), 374–382. https://doi.org/10.1007/s10971-015-3710-8

Ascaso, C., Del Cura, G., & De Los Ríos, A. (2004). Microbial Biofilms on Carbonate Rocks from a Quarry and Monuments in Novelda (Alicante, Spain). In L. St.Clair & M. D. Seaward (Eds.), *Biodeterioration of Stone Surfaces SE -*

6 (pp. 79–98). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-2845-8_6

Ascasoa, C., Wierzchosb, J., & Castelloa, R. (1998). Study of the biogenic weathering of calcareous litharenite stones caused by lichen and endolithic microorganisms. *International Biodeterioration & Biodegradation*, *42*(1), 29–38. https://doi.org/10.1016/S0964-8305(98)00043-2

Attia, S., Wang, J., Wu, G., Shen, J., & Ma, J. (2002). Review on Sol—Gel Derived Coatings: Process, Techniques and Optical Applications. *Journal of Materials Science & Technology*, *18*, 211–218.

Bai, Y., Thompson, G. E., & Martinez-Ramirez, S. (2006). Effects of NO2 on oxidation mechanisms of atmospheric pollutant SO2 over Baumberger sandstone. *Building and Environment*, *41*(4), 486–491. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.buildenv.2005.02.007

Baiker, a., Dollenmeier, P., Glinski, M., & Reller, a. (1987). Selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia. *Applied Catalysis*, *35*(2), 365–380. https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)82873-0

Balek, J. (1983). *Hydrology and Water Resources in Tropical Regions*. Elsevier Science. Retrieved from https://books.google.com.co/books?id=Iv0acPZKraQC

Banerjee, S., Pillai, S. C., Falaras, P., O'Shea, K. E., Byrne, J. A., & Dionysiou, D. D. (2014). New Insights into the Mechanism of Visible Light Photocatalysis. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, *5*(15), 2543–2554. https://doi.org/10.1021/jz501030x

Barbosa, A., Buendia, C., & Cortes, L. (2007). Estudio fisicoquímico del deterioro del material pétreo estructural antiguo de las murallas de Cartagena de Indias-Colombia (Baluarte de Santiago). *Revista Ciencias E Ingenierías Al Día-Universidad de Cartagena*, *1*(3), 101.

Barbosa, A., & Gonzalez, J. (2008). *Caracterización de la piedra extraída de las canteras de Turbaco-Bolívar con fines de obtención de un nuevo mortero de restauración*. *Tesis de pregrado para obtener el título de Químico*. Universidad de Cartagena.

Barbosa L., A. L., Carmona, L., & Carmona B., D. (2011). CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE UN BIOMATERIAL MARINO CON FINES DE RESTAURACIÓN DE BIENES CULTURALES. *Revista de La Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas Y Naturales*, *35*(136), 303–314. Retrieved from http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0370-39082011000300004&lng=en&nrm=iso&tlng=es

Bede, E. A. (2000). *Proceedings of the 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*. *Proceedings of the 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*. Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-044450517-0/50112-4

Benavente, D., García del Cura, M. ., García-Guinea, J., Sánchez-Moral, S., & Ordóñez, S. (2004). Role of pore structure in salt crystallisation in unsaturated porous stone. *Journal of Crystal Growth*, *260*(3–4), 532–544. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2003.09.004

Benavente, D., Martínez-Martínez, J., Cueto, N., & García-del-Cura, M. A. (2007). Salt weathering in dual-porosity building dolostones. *Engineering Geology*, *94*(3–4), 215–226. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.enggeo.2007.08.003

Bergamonti, L., Alfieri, I., Lorenzi, A., Montenero, A., Predieri, G., Barone, G., … Lottici, P. P. (2013). Nanocrystalline TiO2 by sol-gel: Characterisation and photocatalytic activity on Modica and Comiso stones. *Applied Surface Science*, *282*, 165–173. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.05.095

Bergamonti, L., Alfieri, I., Lorenzi, A., Predieri, G., Barone, G., Gemelli, G., …

Raneri, S. (2015). Nanocrystalline TiO 2 coatings by sol – gel : photocatalytic activity on Pietra di Noto biocalcarenite. https://doi.org/10.1007/s10971-015-3684-6

Berger, E., & Geffcken, W. (1943). Verfahren zur AEnderung des Reflexionsvermoegens optischer Glaeser. Alemania.

Beyer, L., Knicker, H., Blume, H. P., Bölter, M., Vogt, B., & Schneider, D. (1997). Soil organic matter of suggested spodic horizons in relic ornithogenic soils of coastal continental Antarctica (Casey station, Wilkes land) in comparison with that of spodic soil horizons in Germany. *Soil Science*, *162*(7), 518–527. Retrieved from http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0031456876&partnerID=tZOtx3y1

Blazquez, A. B., Lorenzo, J., Flores, M., & Gómez-Alarcón, G. (2000). Evaluation of the effect of some biocides against organisms isolated from historic monuments. *Aerobiologia*, *16*(3/4), 423–428. https://doi.org/10.1023/A:1026562407821

Böke, H., Göktürk, E. H., Caner-Saltık, E. N., & Demirci, Ş. (1999). Effect of airborne particle on SO2–calcite reaction. *Applied Surface Science*, *140*(1–2), 70–82. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332(98)00468-1

Bonazza, A., Messina, P., Sabbioni, C., Grossi, C. M., & Brimblecombe, P. (2009). Mapping the impact of climate change on surface recession of carbonate buildings in Europe. *Science of The Total Environment*, *407*(6), 2039–2050. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.10.067

Bonazza, A., Sabbioni, C., Ghedini, N., Hermosin, B., Jurado, V., Gonzalez, J. M., & Saiz-Jimenez, C. (2007). Did Smoke from the Kuwait Oil Well Fires Affect Iranian Archaeological Heritage? *Environmental Science & Technology*, *41*(7), 2378–2386. https://doi.org/10.1021/es062176s

Bondioli, F., Taurino, R., & Ferrari, A. M. (2009). Functionalization of ceramic tile surface by sol-gel technique. *Journal of Colloid and Interface Science*, *334*(2),

195–201. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.02.054

Bonne, M., Pronier, S., Batonneau, Y., Can, F., Courtois, X., Royer, S., … Duprez, D. (2010). Surface properties and thermal stability of SiO2-crystalline TiO2 nano-composites. *Journal of Materials Chemistry*, *20*(41), 9205. https://doi.org/10.1039/c0jm01184c

Boonstra, A. H., & Bernards, T. N. M. (1988). The dependence of the gelation time on the hydrolysis time in a two-step SiO2 sol-gel process. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *105*(3), 207–213. https://doi.org/10.1016/0022-3093(88)90309-2

Borgia, G. C., Camaiti, M., Cerri, F., Fantazzini, P., & Piacenti, F. (2000). Study of water penetration in rock materials by Nuclear Magnetic Resonance Tomography: hydrophobic treatment effects. *Journal of Cultural Heritage*, *1*(2), 127–132. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S1296-2074(00)00156-4

Brinker, C. J., & Scherer, G. W. (1990). *Sol–Gel Science: The Physics and Chemistry ofSol–Gel Processing*. *Zhurnal Eksperimental'noi i Teoreticheskoi Fiziki*. San Diego, CA: Academic Press.

Brodzik, K., Walendziewski, J., Stolarski, M., Van Ginneken, L., Elst, K., & Meynen, V. (2008). The influence of preparation method on the physicochemical properties of titania-silica aerogels: Part two. *Journal of Porous Materials*, *15*(5), 541–549. https://doi.org/10.1007/s10934-007-9130-6

Brunauer, S., & Emmett, P. H. (1937). The Use of Low Temperature van der Waals Adsorption Isotherms in Determining the Surface Areas of Various Adsorbents. *Journal of the American Chemical Society*, *59*(12), 2682–2689. https://doi.org/10.1021/ja01291a060

C. Kapridaki, L. Pinho, M. J. M., & P. Maravelaki-Kalaitzaki. (2017). *Self-cleaning Coatings Series*. (H.-J. S. Mohsen Shahinpoor, Ed.) (First). London: Royal Society of Chemistry.

Calia, A., Lettieri, M., & Masieri, M. (2016). Durability assessment of nanostructured TiO2 coatings applied on limestones to enhance building surface with self-cleaning ability. *Building and Environment*, *110*, 1–10. https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2016.09.030

Camaiti, M., Bugani, S., Bernardi, E., Morselli, L., & Matteini, M. (2007). Effects of atmospheric NOx on biocalcarenite coated with different conservation products. *Applied Geochemistry*, *22*(6), 1248–1254. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.03.035

Camuffo, D. (2014). Chapter 1 - Microclimate, Air and Temperature. In D. B. T.-M. for C. H. (Second E. Camuffo (Ed.) (pp. 3–47). Boston: Elsevier. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-63296-8.00001-9

Camuffo, D., Fitz, S., Fitzner, B., Lindquist, O., Livingston, R. A., Maravellaki, P. V., … Warscheid, T. (1997). *Group report: What is the state of our knowledge of the mechanisms of deterioration and how good are our estmates of rates of deterioration*. Berlin.

Cappelletti, G., Fermo, P., & Camiloni, M. (2015). Smart hybrid coatings for natural stones conservation. *Progress in Organic Coatings*, *78*, 511–516. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.05.029

Cardell, C., Benavente, D., & Rodríguez-Gordillo, J. (2008). Weathering of limestone building material by mixed sulfate solutions. Characterization of stone microstructure, reaction products and decay forms. *Materials Characterization*, *59*(10), 1371–1385. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2007.12.003

Cardell, C., Delalieux, F., Roumpopoulos, K., Moropoulou, A., Auger, F., & Van Grieken, R. (2003). Salt-induced decay in calcareous stone monuments and buildings in a marine environment in SW France. *Construction and Building Materials*, *17*(3), 165–179. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0950-0618(02)00104-6

Carrillo-González, R., Martínez-Gómez, M. A., González-Chávez, M. del C. A., & Mendoza Hernández, J. C. (2016). Inhibition of microorganisms involved in deterioration of an archaeological site by silver nanoparticles produced by a green synthesis method. *Science of The Total Environment*, *565*, 872–881. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.02.110

Casanova Municchia, A., Percario, Z., & Caneva, G. (2014). Detection of endolithic spatial distribution in marble stone. *Journal of Microscopy*, *256*(1), 37–45. https://doi.org/10.1111/jmi.12155

Cataldo, R., De Donno, A., De Nunzio, G., Leucci, G., Nuzzo, L., & Siviero, S. (2005). Integrated methods for analysis of deterioration of cultural heritage: the Crypt of “Cattedrale di Otranto.” *Journal of Cultural Heritage*, *6*(1), 29–38. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.culher.2004.05.004

Cauqui, M. A., Calvino, J. J., Cifredo, G., Esquivias, L., & Rodríguez-Izquierdo, J. M. (1992). Preparation of rhodium catalysts dispersed on TiO2SiO2 aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *147–148*, 758–763. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(05)80712-4

Chang, J. A., Vithal, M., Baek, I. C., & Seok, S. Il. (2009). Morphological and phase evolution of TiO2 nanocrystals prepared from peroxotitanate complex aqueous solution: Influence of acetic acid. *Journal of Solid State Chemistry*, *182*(4), 749–756. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.12.024

Charola, A. E., & Ware, R. (2002). Acid deposition and the deterioration of stone: a brief review of a broad topic. *Geological Society, London, Special Publications* , *205*(1), 393–406. https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2002.205.01.28

Charola, E., & Salvadori, O. (2011). Methods to prevent biocolonization and recolonization: An overview of current research for architectural and archaeological heritage. In E. Charola, C. Mcnamara, & R. Koestler (Eds.), *Biocolonization of Stone : Control and preventive methods, Proceedings from the MCI Workshop Series* (1st ed., pp. 38–39). Washington D.C.

Chen, D., & Chen, H. W. (2013). Using the Köppen classification to quantify climate variation and change: An example for 1901–2010. *Environmental Development*, *6*, 69–79. https://doi.org/10.1016/j.envdev.2013.03.007

Chen, H.-S., Huang, S.-H., & Perng, T.-P. (2012). Preparation and Characterization of Molecularly Homogeneous Silica–Titania Film by Sol–Gel Process with Different Synthetic Strategies. *ACS Applied Materials & Interfaces*, *4*(10), 5188–5195. https://doi.org/10.1021/am301113a

Chen, J., Blume, H.-P., & Beyer, L. (2000). Weathering of rocks induced by lichen colonization — a review. *CATENA*, *39*(2), 121–146. https://doi.org/10.1016/S0341-8162(99)00085-5

Chen, J., & Poon, C. sun. (2009). Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications. *Building and Environment*, *44*(9), 1899–1906. https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2009.01.002

Chen, J., Qiu, F., Xu, W., Cao, S., & Zhu, H. (2015). Recent progress in enhancing photocatalytic efficiency of TiO2-based materials. *“Applied Catalysis A, General,” 495*, 131–140. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.02.013

Chen, X., & Mao, S. S. (2007). Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications. *Chemical Reviews*, *107*(7), 2891–2959. https://doi.org/10.1021/cr0500535

Chiang, C.-L., Ma, C.-C. M., Wu, D.-L., & Kuan, H.-C. (2003). Preparation, characterization, and properties of novolac-type phenolic/SiO2 hybrid organic-inorganic nanocomposite materials by sol-gel method. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, *41*(7), 905–913. https://doi.org/10.1002/pola.10624

Chojnowski, J., Cypryk, M., Kaźmierski, K., & Rózga, K. (1990). The reactivity of monomeric silanol intermediates in the hydrolytic polycondensation of tetraethoxysilane in acidic media. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *125*(1–2), 40–49. https://doi.org/10.1016/0022-3093(90)90321-C

Colston, B. J., Watt, D. S., & Munro, H. L. (2001). Environmentally-induced stone decay: the cumulative effects of crystallization–hydration cycles on a Lincolnshire oopelsparite limestone. *Journal of Cultural Heritage*, *2*(4), 297–307. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S1296-2074(01)01129-3

Coltrain, B., Melpolder, S., & Salva, J. (1992). Effect of hydrogen ion concentration on gelation of tetrafunctional silicate sol-gel systems. In D. Uhlmann & D. Ulrich (Eds.), *Ultrastructure processing of advanced materials* (pp. 69–76). John Wiley & Sons, Ltd.

Corriu, R. (2000). Ceramics and Nanostructures from Molecular Precursors. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, *39*(8), 1376–1398. Retrieved from http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10777625

Corriu, R., & Trong Anh, N. (2009). *Molecular Chemistry of Sol-Gel Derived Nanomaterials*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd.

Coussy, O. (2006). Deformation and stress from in-pore drying-induced crystallization of salt. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, *54*(8), 1517–1547. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.jmps.2006.03.002

Crina Anastasescu, Susana Mihaiu, Silviu Preda, M. Z. (2016). *1D Oxide Nanostructures Obtained by Sol-Gel and Hydrothermal Methods* (1st ed.). Bucharest, Romania: Springer.

Crispim, C. A., Gaylarde, P. M., Gaylarde, C. C., & Neilan, B. A. (2006). Deteriogenic cyanobacteria on historic buildings in Brazil detected by culture and molecular techniques. *International Biodeterioration & Biodegradation*, *57*(4), 239–243. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2006.03.001

Crispim, C., & Gaylarde, C. (2005). Cyanobacteria and biodeterioration of cultural heritage: a review. *Microbial Ecology*, *49*(1), 1–9. https://doi.org/10.1007/s00248-003-1052-5

Crispim, C., Gaylarde, C. C., & Gaylarde, P. M. (2004). Biofilms on church walls in

Porto Alegre, RS, Brazil, with special attention to cyanobacteria. *International Biodeterioration & Biodegradation*, *54*(2–3), 121–124. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2004.03.001

Cultrone, C., Madkour, F. (2013). Evaluation of the effectiveness of treatment products in improving the quality of ceramics used in new and historical buildings. *Journal of Cultural Heritage*, *14*(4), 304–310. https://doi.org/10.1016/J.CULHER.2012.08.001

D. Benavente, J. Martínez-Martínez, N. Cueto, M. A. G.-C. (2007). Salt weathering in dual-porosity building dolostones. *Engineering Geology*, *94*(3–4), 215–226. https://doi.org/10.1016/J.ENGGEO.2007.08.003

da Silva, L. M. L., Silva, F. da C., de Carvalho, A. L., Marçal, L., Saltarelli, M., De Faria, E. H., … Nassar, E. J. (2012). Influence of the Percentage of TiO2 Doped into SiO2 Matrix on Photocatalysis. *ISRN Nanomaterials*, *2012*, 1–6. https://doi.org/10.5402/2012/304546

Dagan, G., Sampath, S., & Lev, O. (1995). Preparation and Utilization of Organically Modified Silica-Titania Photocatalysts for Decontamination of Aquatic Environments. *Chemistry of Materials*, *7*(3), 446–453. https://doi.org/10.1021/cm00051a003

Dakal, T., & Cameotra, S. (2011). *Geomicrobiology of heritage monuments and artworks: Mechanisms of biodeterioration, bioconservation strategies and applied molecular approaches*. *Bioremediation: Biotechnology, Engineering, and Environment Management*.

Dariani, R. S., Esmaeili, A., Mortezaali, A., & Dehghanpour, S. (2016). Photocatalytic reaction and degradation of methylene blue on TiO 2 nano-sized particles. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, *127*(18), 7143–7154. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.04.026

Davis, R. J., & Liu, Z. (1997). Titania-Silica: A Model Binary Oxide Catalyst System. *Chemistry of Materials*. Retrieved from

http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0000405757&partnerID=tZOtx3y1

De la Torre, Á., & Gomez-alarcon, G. (1994). Effect of filamentous fungi on stone monuments: The Spanish experience. In J. Singh (Ed.), *Building mycology* (p. 272). Taylor & Francis.

de Los Ríos, A., & Ascaso, C. (2005). Contributions of in situ microscopy to the current understanding of stone biodeterioration. *International Microbiology : The Official Journal of the Spanish Society for Microbiology*, *8*(3), 181–188. Retrieved from http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16200496

de los Ríos, A., Cámara, B., García del Cura, M. Á., Rico, V. J., Galván, V., & Ascaso, C. (2009). Deteriorating effects of lichen and microbial colonization of carbonate building rocks in the Romanesque churches of Segovia (Spain). *Science of The Total Environment*, *407*(3), 1123–1134. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.09.042

Dembitsky, V. M., & Srebnik, M. (2002). Variability of Hydrocarbon and Fatty Acid Components in Cultures of the Filamentous Cyanobacterium Scytonema sp. Isolated from Microbial Community “Black Cover” of Limestone Walls in Jerusalem. *Biochemistry (Moscow)*, *67*(11), 1276–1282. https://doi.org/10.1023/A:1021309623541

Di Benedetto, C., Cappelletti, P., Favaro, M., Graziano, S. F., Langella, A., Calcaterra, D., & Colella, A. (2015). Porosity as key factor in the durability of two historical building stones: Neapolitan Yellow Tuff and Vicenza Stone. *Engineering Geology*, *193*, 310–319. https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2015.05.006

Diamanti, M. V., Ormellese, M., & Pedeferri, M. (2008). Characterization of photocatalytic and superhydrophilic properties of mortars containing titanium dioxide. *Cement and Concrete Research*, *38*(11), 1349–1353. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.07.003

di Pippo, F., Bohn, A., Congestri, R., de Philippis, R., & Albertano, P. (2009). Capsular polysaccharides of cultured phototrophic biofilms. *Biofouling*, *25*(6), 495–504. https://doi.org/10.1080/08927010902914037

DiRuggiero, J., Wierzcho, J., Robinson, C., Souterre, T., Ravel, J., Artieda, O., … Ascaso, C. (2013). Microbial colonisation of chasmoendolithic habitats in the hyper-arid zone of the Atacama Desert. *Biogeosciences*, *10*, 2439–2450. https://doi.org/10.5194/bg-10-2439-2013

Dislich, H. (1971). New Routes to Multicomponent Oxide Glasses. *Angewandte Chemie International Edition in English*, *10*(6), 363–370. https://doi.org/10.1002/anie.197103631

Doehne, E. (2002). Salt weathering: a selective review. *Geological Society, London, Special Publications*, *205*(1), 51–64. https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2002.205.01.05

Doehne, E., & Price, C. (2010). *Stone conservation, an overview of current research*. *The Getty Conservation Institute Los Angeles CA* (2nd ed.). Los Angeles, CA: The getty conservation institute.

Doeuff, S., Henry, M., Sanchez, C., & Livage, J. (1987). Hydrolysis of titanium alkoxides: Modification of the molecular precursor by acetic acid. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *89*(1–2), 206–216. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(87)80333-2

Dutoit, D. C. M., Göbel, U., Schneider, M., & Baiker, A. (1996). Titania-silica mixed oxides. V. Effect of sol-gel and drying conditions on surface properties. *Journal of Catalysis*, *164*(2), 433–439. Retrieved from http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0000557999&partnerID=tZOtx3y1

Dutoit, D. C. M., Schneider, M., & Baiker, A. (1995). Titania-Silica Mixed Oxides: I. Influence of Sol-Gel and Drying Conditions on Structural Properties. *Journal of Catalysis*. https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1118

Ebelmen, J. J. (1846). Untersuchungen über die Verbindungen der Borsäure und Kieselsäure mit Aether. *Annalen Der Chemie Und Pharmacie*, *57*(3), 319–355. https://doi.org/10.1002/jlac.18460570303

Espinosa-Marzal, R. M., & Scherer, G. W. (2010). Advances in Understanding Damage by Salt Crystallization. *Accounts of Chemical Research*, *43*(6), 897–905. https://doi.org/10.1021/ar9002224

Espinosa, R., Franke, L., & Deckelmann, G. (2008). Predicting Efflorescence and Subflorescences of Salts. In *Symposium Y – Materials Issues in Art and Archaeology VIII* (Vol. 1047). https://doi.org/10.1557/PROC-1047-Y04-03

Ewel, R., & Insley, H. (1935). Hydrothermal synthesis of kaolinite, dickite, beidellite and nontronite. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, *15*, 173–186. Retrieved from http://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/15/jresv15n2p173_A1b.pdf

Eyssautier-Chuine, S., Vaillant-Gaveau, N., Gommeaux, M., Thomachot-Schneider, C., Pleck, J., & Fronteau, G. (2015). Efficacy of different chemical mixtures against green algal growth on limestone: A case study with Chlorella vulgaris. *International Biodeterioration & Biodegradation*, *103*, 59–68. https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.02.021

Fedriani, L. (2015). Grupo Geles de la Universidad de Cádiz. Retrieved October 14, 2015, from http://www2.uca.es/grup-invest/geles/paginas/intro.html

Fernandes, P. (2006). Applied microbiology and biotechnology in the conservation of stone cultural heritage materials. *Applied Microbiology and Biotechnology*, *73*(2), 291–296. https://doi.org/10.1007/s00253-006-0599-8

Ferreira Pinto, A. P., & Delgado Rodrigues, J. (2012). Consolidation of carbonate stones: Influence of treatment procedures on the strengthening action of consolidants. *Journal of Cultural Heritage*, *13*(2), 154–166. https://doi.org/10.1016/j.culher.2011.07.003

Fitzner, B. (2002). Damage Diagnosis on Stone Monuments in Situ Investigation and Laboratory Studies. *Proceedings of the International Symposium of the Conservation of the Bangudae Petroglyph*, 29–71.

Fitzner, B., & Heinrichs, K. (2001). Damage diagnosis on stone monuments – weathering forms, damage categories and damage indices. *Acta-Universitatis Carolinae Geologica*, *1*, 12–13. https://doi.org/10.1127/1860-1804/2007/0158-0519

Flatt, R. J. (2002). Salt damage in porous materials: how high supersaturations are generated. *Journal of Crystal Growth*, *242*(3–4), 435–454. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248(02)01429-X

Flores, M., Lorenzo, J., & Gómez-Alarcón, G. (1997). Algae and bacteria on historic monuments at Alcala de Henares, Spain. *International Biodeterioration & Biodegradation*, *40*(2–4), 241–246. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0964-8305(97)00058-9

Flory, P. J. (1941). Molecular Size Distribution in Three Dimensional Polymers. I. Gelation 1. *Journal of the American Chemical Society*, *63*(11), 3083–3090. https://doi.org/10.1021/ja01856a061

Fonseca, A. J., Pina, F., Macedo, M. F., Leal, N., Romanowska-Deskins, A., Laiz, L., … Saiz-Jimenez, C. (2010). Anatase as an alternative application for preventing biodeterioration of mortars: Evaluation and comparison with other biocides. *International Biodeterioration & Biodegradation*, *64*(5), 388–396. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2010.04.006

Fu, X., Clark, L. a., Yang, Q., & Anderson, M. a. (1996). Enhanced Photocatalytic Performance of Titania-Based Binary Metal Oxides: TiO 2 /SiO 2 and TiO 2 /ZrO 2. *Environmental Science & Technology*, *30*(2), 647–653. https://doi.org/10.1021/es950391v

Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, *238*(5358), 37–38.

https://doi.org/10.1038/238037a0

Fujishima, A., Rao, T. N., & Tryk, D. A. (2000). Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, *1*(1), 1–21. https://doi.org/10.1016/S1389-5567(00)00002-2

G.Orcel, J.Phalippou, L. L. H. (1986). Structural changes of silica xerogels during low temperature dehydration. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *88*(1), 114–130. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(86)80092-8

Galeano, L., Navío, J. A., Restrepo, G. M., & Marín, J. M. (2013). Preparación de Sistemas Óxido de Titanio/Óxido de Silicio (TiO2/SiO2) mediante el Método Solvotérmico para Aplicaciones en Fotocatálisis. *Informacion Tecnologica*, *24*(5), 81–92. https://doi.org/10.4067/S0718-07642013000500010

Gao, X., & Wachs, I. E. (1999). Titania–silica as catalysts: molecular structural characteristics and physico-chemical properties. *Catalysis Today*, *51*(2), 233–254. https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00048-6

Garcia-Rowe, J., & Saiz-Jimenez, C. (1991). Lichens and bryophytes as agents of deterioration of building materials in Spanish cathedrals. *International Biodeterioration*, *28*(1–4), 151–163. https://doi.org/10.1016/0265-3036(91)90040-X

Gaylarde, C. C., & Gaylarde, P. M. (2005). A comparative study of the major microbial biomass of biofilms on exteriors of buildings in Europe and Latin America. *International Biodeterioration & Biodegradation*, *55*(2), 131–139. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2004.10.001

Gaylarde, C. C., & Morton, L. H. G. (1999). Deteriogenic biofilms on buildings and their control: A review. *Biofouling*, *14*(1), 59–74. https://doi.org/10.1080/08927019909378397

Gaylarde, C., Gaylarde, P., & Neilan, B. (2012). Endolithic Phototrophs in Built and Natural Stone. *Current Microbiology*, *65*(2), 183–188.

https://doi.org/10.1007/s00284-012-0123-6

Ghedini, N., Gobbi, G., Sabbioni, C., & Zappia, G. (2000). Determination of elemental and organic carbon on damaged stone monuments. *Atmospheric Environment*, *34*(25), 4383–4391. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00250-8

Ghedini, N., Sabbioni, C., & Pantani, M. (2003). Thermal analysis in cultural heritage safeguard: an application. *Thermochimica Acta*, *406*(1–2), 105–113. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6031(03)00224-7

Gherardi, F., Colombo, A., D'Arienzo, M., Di Credico, B., Goidanich, S., Morazzoni, F., … Toniolo, L. (2016). Efficient self-cleaning treatments for built heritage based on highly photo-active and well-dispersible TiO2 nanocrystals. *Microchemical Journal*, *126*, 54–62. https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.11.043

Giavarini, C., Santarelli, M. L., Natalini, R., & Freddi, F. (2008). A non-linear model of sulphation of porous stones: Numerical simulations and preliminary laboratory assessments. *Journal of Cultural Heritage*, *9*(1), 14–22. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.culher.2007.12.001

Goffredo, G. B., Accoroni, S., Totti, C., Romagnoli, T., Valentini, L., & Munaf??, P. (2017). Titanium dioxide based nanotreatments to inhibit microalgal fouling on building stone surfaces. *Building and Environment*, *112*, 209–222. https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2016.11.034

Gómez-Bolea, A., Llop, E., Ariño, X., Saiz-Jimenez, C., Bonazza, A., Messina, P., & Sabbioni, C. (2012). Mapping the impact of climate change on biomass accumulation on stone. *Journal of Cultural Heritage*, *13*(3), 254–258. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.culher.2011.10.003

Gonzalez, R. D., Lopez, T., & Gomez, R. (1997). Sol—Gel preparation of supported metal catalysts. *Catalysis Today*, *35*(3), 293–317. https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00162-9

González Milà, H. (2005, September 1). Construcción de un sistema de movimiento biomimético empleando polímeros conductores. Universitat Politècnica de Catalunya. Retrieved from http://upcommons.upc.edu/handle/2099.1/3129

Graf, D. L. (1961). Crystallographic tables for the rhombohedral carbonates. *American Mineralogist*, *46*, 1283–1316.

Graham, T. (1863). On the Properties of Silicic Acid and other Analogous Colloidal Substances. *Proceedings of the Royal Society of London*, *13*, 335–341. https://doi.org/10.2307/112059

Grøntoft, T. (2002). Dry deposition of ozone on building materials. Chamber measurements and modelling of the time-dependent deposition. *Atmospheric Environment*, *36*(36–37), 5661–5670. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00701-X

Grossi, C. M., Esbert, R. M., Díaz-Pache, F., & Alonso, F. J. (2003). Soiling of building stones in urban environments. *Building and Environment*, *38*(1), 147–159. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0360-1323(02)00017-3

Grossi, C. M., & Murray, M. (1999). Characteristics of carbonate building stones that influence the dry deposition of acidic gases. *Construction and Building Materials*, *13*(3), 101–108. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0950-0618(99)00019-7

Gude, K., Gun'ko, V. M., & Blitz, J. P. (2008). Adsorption and photocatalytic decomposition of methylene blue on surface modified silica and silica-titania. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *325*(1–2), 17–20. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.04.035

Guillard, C., Beaugiraud, B., Dutriez, C., Herrmann, J.-M., Jaffrezic, H., Jaffrezic-Renault, N., & Lacroix, M. (2002). Physicochemical properties and photocatalytic activities of TiO2-films prepared by sol–gel methods. *Applied Catalysis B: Environmental*, *39*(4), 331–342. https://doi.org/10.1016/S0926-

3373(02)00120-0

Guillitte, O. (1995). Bioreceptivity: a new concept for building ecology studies. *Science of The Total Environment*, *167*(1–3), 215–220. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0048-9697(95)04582-L

Guzmán, E. (2009). *Perspectivas Del Medio Ambiente Urbano: Geo Cartagena*. *Alcaldía de cartagena de Indias*. https://doi.org/10.1093/rsq/hdi038

Hale, M. (1980). Control of biological growths on mayan archaeological ruins in Guatemala and Honduras. *National Geographic Research Reports*, 305–321.

Harris, B. (2001). The weathering of limestone and the effect of airborne pollution. *A Discussion Paper for the Air Quality Working Group of the Bradford-on-Avon Preservation Trust.*, *3*(4), 3–15.

Hench, L. L., & West, J. K. (1990). The sol-gel process. *Chemical Reviews*, *90*(1), 33–72. https://doi.org/10.1021/cr00099a003

Henry, D. G., Watson, J. S., & John, C. M. (2017). Assessing and calibrating the ATR-FTIR approach as a carbonate rock characterization tool. *Sedimentary Geology*, *347*, 36–52. https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2016.07.003

Hsien, Y. H., Chang, C. F., Chen, Y. H., & Cheng, S. (2001). Photodegradation of aromatic pollutants in water over TiO2 supported on molecular sieves. *Applied Catalysis B: Environmental*, *31*(4), 241–249. https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00283-6

Hu, S., Li, F., & Fan, Z. (2012). Preparation of SiO 2 -Coated TiO 2 Composite Materials with Enhanced Photocatalytic Activity Under UV Light. *Bull.Korean Chem. Soc.*, *33*(6), 1895–1899.

Hubert-Pfalzgraf, L. G. (1998). Some aspects of homo and heterometallic alkoxides based on functional alcohols. *Coordination Chemistry Reviews*, *178–180*, 967–997. https://doi.org/10.1016/S0010-8545(98)00080-0

Hurd, C. B. (1938). Theories for the Mechanism of the Setting of Silicic Acid Gels. *Chemical Reviews*, *22*(3), 403–422. https://doi.org/10.1021/cr60073a001

Imamura, S., Tarumoto, H., & Ishida, S. (1989). Decomposition of 1,2-Dichloroethane on TiO2/SiO2. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *46*(2), 1449–1452. https://doi.org/10.1134/S0023158406020017

Iriondo, M. H. (2007). *Introducción a la geología (2a. ed.)*. Argentina: Editorial Brujas. Retrieved from http://site.ebrary.com/lib/bibliounicartagenasp/docDetail.action?docID=11002581

ISO 10678:2010. ISO 10678:2010 Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Determination of photocatalytic activity of surfaces in an aqueous medium by degradation of methylene blue, 1 § (2010). Switzerland.

Jain, K., & Mishra, A. (1993). Effect of atmospheric pollution on monuments and historic buildings. *Environment Manager Division Steel Authority of India*, 95–96.

Ji, J., Ge, Y., Balsam, W., Damuth, J. E., & Chen, J. (2009). Rapid identification of dolomite using a Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR): A fast method for identifying Heinrich events in IODP Site U1308. *Marine Geology*, *258*(1–4), 60–68. https://doi.org/10.1016/j.margeo.2008.11.007

Johnson, J. B., Montgomery, M., Thompson, G. E., Wood, G. C., Sage, P. W., & Cooke, M. J. (1996). The influence of combustion-derived pollutants on limestone deterioration: 1. The dry deposition of pollutant gases. *Corrosion Science*, *38*(1), 105–131. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X(96)00114-X

Jones, D., & Wilson, M. J. (1985). Chemical activity of lichens on mineral surfaces--a review. *International Biodeterioration*. Retrieved from http://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=US201301432976

Jung, K. Y., & Park, S. Bin. (2000). Enhanced photoactivity of silica-embedded titania particles prepared by sol-gel process for the decomposition of trichloroethylene. *Applied Catalysis B: Environmental*, *25*(4), 249–256. https://doi.org/10.1016/S0926-3373(99)00134-4

Jung, K. Y., & Park, S. Bin. (2004). Photoactivity of SiO2/TiO2 and ZrO2/TiO2 mixed oxides prepared by sol–gel method. *Materials Letters*, *58*(22–23), 2897–2900. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.05.015

K. Kamiya, S. Sakka, I. Y. (1974). Non-crystalline solids of the TiO2-SiO2 and Al2O3-SiO2 systems formed from alkoxides. *Tenth International Congress on Glass*, 44–48.

Kalebaila, K. K., & Klabunde, K. J. (2010). An Inorganic Oxide TiO 2 -SiO 2 -Mn Aerogel for Visible-Light Induced Air Purification.

Kapridaki, C., & Maravelaki-Kalaitzaki, P. (2013). TiO2–SiO2–PDMS nano-composite hydrophobic coating with self-cleaning properties for marble protection. *Progress in Organic Coatings*, *76*(2–3), 400–410. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.10.006

Kapridaki, C., Pinho, L., Mosquera, M. J., & Maravelaki-Kalaitzaki, P. (2014). Producing photoactive, transparent and hydrophobic SiO2-crystalline TiO2 nanocomposites at ambient conditions with application as self-cleaning coatings. *Applied Catalysis B: Environmental*, *156–157*(0), 416–427. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.03.042

Karatasios, I., Katsiotis, M. S., Likodimos, V., Kontos, A. I., Papavassiliou, G., Falaras, P., & Kilikoglou, V. (2010). Photo-induced carbonation of lime-TiO2 mortars. *Applied Catalysis B: Environmental*, *95*(1–2), 78–86. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.12.011

Kibombo, H. S., Peng, R., Rasalingam, S., & Koodali, R. T. (2012). Catalysis Science & Technology Versatility of heterogeneous photocatalysis : synthetic methodologies epitomizing the role of silica support in TiO 2 based mixed

oxides, 1737–1766. https://doi.org/10.1039/c2cy20247f

Kim, H. J., Shul, Y. G., & Han, H. (2005). Photocatalytic properties of silica-supported TiO2. *Topics in Catalysis*, *35*(3–4), 287–293. https://doi.org/10.1007/s11244-005-3836-y

Kirkitsos, P., & Sikiotis, D. (1996). Deterioration of Pentelic marble, Portland limestone and Baumberger sandstone in laboratory exposures to NO2: A comparison with exposures to gaseous HNO3. *Atmospheric Environment*, *30*(6), 941–950. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/1352-2310(95)00297-9

Kistler, S. S. (1931). Coherent Expanded-Aerogels. *The Journal of Physical Chemistry*, *36*(1), 52–64. https://doi.org/10.1021/j150331a003

Klankaw, P., Chawengkijwanich, C., Grisdanurak, N., & Chiarakorn, S. (2012). The hybrid photocatalyst of TiO 2-SiO 2 thin film prepared from rice husk silica. *Superlattices and Microstructures*, *51*(3), 343–352. https://doi.org/10.1016/j.spmi.2011.12.004

Ko, E. I., Chen, J. P., & Weissman, J. G. (1987). A study of acidic titania/silica mixed oxides and their use as supports for nickel catalysts. *Journal of Catalysis*, *105*(2), 511–520. https://doi.org/10.1016/0021-9517(87)90078-9

Köppen, W. (1884). Die Wärmezonen der Erde, nach der Dauer der heissen, gemässigten und kalten Zeit und nach der Wirkung der Wärme auf die organische Welt betrachtet. *Meteorologische Zeitschrift*. Retrieved from http://koeppen-geiger.vu-wien.ac.at/pdf/Koppen_1884.pdf

Köppen, W. (1900). Versuch einer Klassifikation der Klimate, vorzugsweise nach ihren Beziehungen zur Pflanzenwelt. *Geogr. Zeitschrift*, *6*, 593–611, 657–679.

Köppen, W. (1918). Klassifikation der Klimate nach Temperatur, Niederschlag und Jahresablauf.. Petermanns. *Geogr. Mitteilungen*, *64*, 193–203.

Köppen, W. (1931). Grundriss der Klimakunde. *Walter de Gruyter*, 338.

Kottek, M., Grieser, J., Beck, C., Rudolf, B., & Rubel, F. (2006). World Map of the Köppen-Geiger climate classification updated. *Meteorologische Zeitschrift*, *15*(3), 259–263. https://doi.org/10.1127/0941-2948/2006/0130

Kumar, D. A., Shyla, J. M., & Xavier, F. P. (2012). Synthesis and characterization od TiO2/SiO2 nano composites for solar cell applications. *Appl . Nanosci.*, *2*, 429–436. https://doi.org/10.1016/j.renene.2011.12.014

Kumar, R., & Kumar, A. V. (1999). *Biodeterioration of Stone in Tropical Environments An Overview*. *The Getty Conservation Institute Los Angeles CA Kumar R Ginell WS* (Vol. 20). The getty conservation institute.

La Russa, M. F., Rovella, N., Alvarez De Buergo, M., Belfiore, C. M., Pezzino, A., Crisci, G. M., & Ruffolo, S. A. (2016). Nano-TiO2 coatings for cultural heritage protection: The role of the binder on hydrophobic and self-cleaning efficacy. *Progress in Organic Coatings*, *91*, 1–8. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.11.011

La Russa, M. F., Ruffolo, S. A., Rovella, N., Belfiore, C. M., Palermo, A. M., Guzzi, M. T., & Crisci, G. M. (2012). Multifunctional TiO2 coatings for Cultural Heritage. *Progress in Organic Coatings*, *74*(1), 186–191. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.12.008

Lackhoff, M., Prieto, X., Nestle, N., Dehn, F., & Niessner, R. (2003). Photocatalytic activity of semiconductor-modified cement — influence of semiconductor type and cement ageing. *Applied Catalysis B: Environmental*, *43*, 205–216.

Larbot, A., Laaziz, I., Marignan, J., & Quinson, J. F. (1992). Porous texture of a titanium oxide gel: evolution as a function of medium used. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *147–148*(C), 157–161. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(05)80610-6

Lee, J. H., Choi, S. Y., & Kim, C. E. (1997). The effects of initial sol parameters on the microstructure and optical transparency of TiO 2 — SiO 2 binary aerogels. *Journal of Materials Science*, *32*, 3577–3585.

Lenza, R. F. S., & Vasconcelos, W. L. (2002). Synthesis of Titania-Silica Materials by Sol-Gel. *Materials Research*, *5*(4), 497–502. https://doi.org/10.1590/S1516-14392002000400017

Lettieri, M., Calia, A., Licciulli, A., Marquardt, A. E., & Phaneuf, R. J. (2017). Nanostructured TiO2 for stone coating: assessing compatibility with basic stone???s properties and photocatalytic effectiveness. *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, *76*(1), 101–114. https://doi.org/10.1007/s10064-015-0820-z

Li, Y., Bastakoti, B. P., Imura, M., Hwang, S. M., Sun, Z., Kim, J. H., … Yamauchi, Y. (2014). Synthesis of Mesoporous TiO2/SiO2 Hybrid Films as an Efficient Photocatalyst by Polymeric Micelle Assembly. *Chemistry - A European Journal*, *20*(20), 6027–6032. https://doi.org/10.1002/chem.201304689

Li, Y., & Kim, S. (2005). Synthesis and Characterization of Nano titania Particles Embedded in Mesoporous Silica with Both High Photocatalytic Activity and Adsorption Capability Synthesis and Characterization of Nano titania Particles Embedded in Mesoporous Silica with Both High P. *J. Phys. Chem. B*, 12309–12315. https://doi.org/10.1021/jp0512917

Li, Z., Hou, B., Xu, Y., Wu, D., Sun, Y., Hu, W., & Deng, F. (2005). Comparative study of sol-gel-hydrothermal and sol-gel synthesis of titania-silica composite nanoparticles. *Journal of Solid State Chemistry*, *178*(5), 1395–1405. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.12.034

Licciulli, A., Calia, A., Lettieri, M., Diso, D., Masieri, M., Franza, S., … Casarano, G. (2011). Photocatalytic TiO 2 coatings on limestone, 437–444. https://doi.org/10.1007/s10971-011-2574-9

Lisci, M., Monte, M., & Pacini, E. (2003). Lichens and higher plants on stone: a review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, *51*(1), 1–17. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0964-8305(02)00071-9

Liu, D., Fernández, Y., Ola, O., MacKintosh, S., Maroto-Valer, M., Parlett, C. M. A.,

… Wu, J. C. S. (2012). On the impact of Cu dispersion on CO 2 photoreduction over Cu/TiO 2. *Catalysis Communications*, *25*, 78–82. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.03.025

Liu, G., Liu, Y., Yang, G., Li, S., Zu, Y., Zhang, W., & Jia, M. (2009). Preparation of Titania−Silica Mixed Oxides by a Sol−Gel Route in the Presence of Citric Acid. *The Journal of Physical Chemistry C*, *113*(21), 9345–9351. https://doi.org/10.1021/jp900577c

Liu, Q., Liu, Q., Zhu, Z., Zhang, J., & Zhang, B. (2015). Application of TiO2 photocatalyst to the stone conservation. *Materials Research Innovations*, *19*(S8), S8-51-S8-54. https://doi.org/10.1179/1432891715Z.0000000001618

Liu, R. Z., Zhang, B. J., Zhang, H., & Shi, M. F. (2011). Deterioration of Yungang Grottoes: Diagnosis and research. *Journal of Cultural Heritage*, *12*(4), 494–499. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.culher.2011.03.008

Liu, Y., & Liu, J. (2016). Design of multifunctional SiO2 – TiO2 composite coating materials for outdoor sandstone conservation. *Ceramics International*, *42*, 13470–13475. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.137

Livage, J., Henry, M., & Sanchez, C. (1988). Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Progress in Solid State Chemistry*, *18*(4), 259–341. https://doi.org/10.1016/0079-6786(88)90005-2

Ljaljevic, M., & Vukojevic, J. (2009). Role of fungi in biodeterioration process of stone in historic buildings. *Proc. Nat. Sci, Matica Srpska Novi Sad.*, *116*, 245–251. https://doi.org/10.2298/ZMSPN0916245L

Llano, B., Hidalgo, M. C., Rios, L. a., & Navío, J. a. (2014). Effect of the type of acid used in the synthesis of titania-silica mixed oxides on their photocatalytic properties. *Applied Catalysis B: Environmental*, *150–151*, 389–395. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.12.039

Llano, B., Marin, J. M., & Restrepo, G. (2007). Síntesis , Caracterización Y

Evaluación Fotocatalítica De Óxidos Mixtos Titanio-Silicio. *Scientia et Technica*, (36), 319–324.

Lopez, T., Gomez, R., Sanchez, E., Tzompantzi, F., & Vera, L. (2001). Photocatalytic Activity in the 2,4-Dinitroaniline Decomposition Over TiO2 Sol-Gel Derived Catalysts. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, *22*(1–2), 99–107. https://doi.org/10.1023/A:1011272521955

Lubelli, B., van Hees, R. P. J., & Groot, C. J. W. P. (2004). The role of sea salts in the occurrence of different damage mechanisms and decay patterns on brick masonry. *Construction and Building Materials*, *18*(2), 119–124. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2003.08.017

Ludovico-Marques, M., & Chastre, C. (2014). Effect of consolidation treatments on mechanical behaviour of sandstone. *Construction and Building Materials*, *70*, 473–482. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.08.005

Luvidi, L., Mecchi, A. M., Ferretti, M., & Sidoti, & G. (2014). Evaluation of TiO2 based treatments on stone surfaces exposed to a polluted urban environment, (October), 1–9.

MacMullen, J., Zhang, Z., Dhakal, H. N., Radulovic, J., Karabela, A., Tozzi, G., … Bennett, N. (2014). Silver nanoparticulate enhanced aqueous silane/siloxane exterior facade emulsions and their efficacy against algae and cyanobacteria biofouling. *International Biodeterioration & Biodegradation*, *93*, 54–62. https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2014.05.009

Malinowska, B., Walendziewski, J., Robert, D., Weber, J. ., & Stolarski, M. (2003). The study of photocatalytic activities of titania and titania–silica aerogels. *Applied Catalysis B: Environmental*, *46*(3), 441–451. https://doi.org/10.1016/S0926-3373(03)00273-X

Malnieks, K., Mezinskis, G., Pavlovska, I., Bidermanis, L., & Pludons, A. (2015). Optical, photocatalytical and structural properties of TiO<inf>2</inf>-SiO<inf>2</inf> sol-gel coatings on high content SiO<inf>2</inf> enamel

surface. *Medziagotyra*, *21*(1), 100–104. https://doi.org/10.5755/j01.ms.21.1.5188

Mansch, R., & Bock, E. (1998). Biodeterioration of natural stone with special reference to nitrifying bacteria. *Biodegradation*, *9*(1), 47–64. https://doi.org/10.1023/A:1008381525192

Maravelaki-Kalaitzaki, P., Agioutantis, Z., Lionakis, E., Stavroulaki, M., & Perdikatsis, V. (2013). Physico-chemical and mechanical characterization of hydraulic mortars containing nano-titania for restoration applications. *Cement and Concrete Composites*, *36*(1), 33–41. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.07.002

Marinoni, N., Birelli, M. P., Rostagno, C., & Pavese, A. (2003). The effects of atmospheric multipollutants on modern concrete. *Atmospheric Environment*, *37*(33), 4701–4712. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2003.06.001

Markowska-Szczupak, A., Ulfig, K., & Morawski, A. W. (2011). The application of titanium dioxide for deactivation of bioparticulates: An overview. *Catalysis Today*, *169*(1), 249–257. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2010.11.055

Martínez, J. R., Palomares-Sánchez, S., Ortega-Zarzosa, G., Ruiz, F., & Chumakov, Y. (2006). Rietveld refinement of amorphous SiO2 prepared via sol-gel method. *Materials Letters*, *60*(29–30), 3526–3529. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.03.044

Martinez, T., Bertron, A., Escadeillas, G., & Ringot, E. (2014). Algal growth inhibition on cement mortar: Efficiency of water repellent and photocatalytic treatments under UV/VIS illumination. *International Biodeterioration & Biodegradation*, *89*, 115–125. https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2014.01.018

Mascalchi, M., Osticioli, I., Riminesi, C., Cuzman, O. A., Salvadori, B., & Siano, S. (2015). Preliminary investigation of combined laser and microwave treatment

for stone biodeterioration. *Studies in Conservation*, *60*(sup1), S19–S27. https://doi.org/10.1179/0039363015Z.000000000203

Massey, S. W. (1999). The effects of ozone and NOx on the deterioration of calcareous stone. *Science of The Total Environment*, *227*(2–3), 109–121. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697(98)00409-4

Maurício, A. M., Pacheco, A. M. G., Brito, P. S. D., Castro, B., Figueiredo, C., & Aires-Barros, L. (2005). An ionic conductivity-based methodology for monitoring salt systems in monument stones. *Journal of Cultural Heritage*, *6*(4), 287–293. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.culher.2005.01.003

May, E. (2003). Microbes on building stone: for good or ill? *Culture*, *24*(2). Retrieved from https://researchportal.port.ac.uk/portal/en/publications/microbes-on-building-stone-for-good-or-ill(52a32bbb-e18c-494e-ba42-62bd50a3b107)/export.html

McAlister, J. J., Smith, B. J., & Török, A. (2008). Transition metals and water-soluble ions in deposits on a building and their potential catalysis of stone decay. *Atmospheric Environment*, *42*(33), 7657–7668. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.05.067

Mehrotra, R. C., Bohra, R., & Gaur, D. P. (1978). *Metal B-diketonates and allied derivatives*. Academic Press. Retrieved from https://books.google.com.co/books/about/Metal_B_diketonates_and_allied_derivativ.html?id=uw7wAAAAMAAJ&pgis=1

Milea, C. a, & Bogatu, C. (2011). The Influence of Parameters in Silica Sol-Gel Process. *Bulletin of Transilvania University of Brasov: Engineering Sciences*, *4*(1), 59–66.

Miller, A. Z., Sanmartín, P., Pereira-Pardo, L., Dionísio, A., Saiz-Jimenez, C., Macedo, M. F., & Prieto, B. (2012). Bioreceptivity of building stones: A review. *Science of The Total Environment*, *426*(0), 1–12. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.03.026

Mitchell, R., & Gu, J.-D. (2009). *Environmental Microbiology* (2nd Editio). Wiley-Blackwell. Retrieved from http://www.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-047017790X.html

Momeni, M., Saghafian, H., Golestani-Fard, F., Barati, N., & Khanahmadi, A. (2017). Effect of SiO2 addition on photocatalytic activity, water contact angle and mechanical stability of visible light activated TiO2 thin films applied on stainless steel by a sol gel method. *Applied Surface Science*, *392*, 80–87. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.08.165

Morris, C. A., Stroudiz, R. M., Merzbacheri, C. I., & Rolison, D. R. (1999). Silica Sol as a Nanoglue: Flexible Synthesis of Composite Aerogels, *284*(April).

Mosquera, M. J., Santos, D. M. d. los, Valdez-Castro, L., & Esquivias, L. (2008). New route for producing crack-free xerogels: Obtaining uniform pore size. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *354*(2–9), 645–650. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.07.095

Mottershead, D., Gorbushina, A., Lucas, G., & Wright, J. (2003). The influence of marine salts, aspect and microbes in the weathering of sandstone in two historic structures. *Building and Environment*, *38*(9–10), 1193–1204. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0360-1323(03)00071-4

Munafò, P., Goffredo, G. B., & Quagliarini, E. (2015). TiO2 -based nanocoatings for preserving architectural stone surfaces : An overview. *Construction and Building Materials*, *84*, 201–218. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.02.083

Musić, S., Filipović-Vinceković, N., & Sekovanić, L. (2011). Precipitation of amorphous SiO2 particules and their properties. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, *28*(1), 89–94. https://doi.org/10.1590/S0104-66322011000100011

Nakata, K., & Fujishima, A. (2012). TiO 2 photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*,

13(3), 169–189. https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001

Nandanwar, R., Singh, P., Syed, F. F., & Haque, F. Z. (2014). Preparation of TiO 2 / SiO 2 Nanocomposite with Non-ionic Surfactants via Sol-gel Process and their Photocatalytic Study.

Naresh, R., Sundar, S., & Shukla, J. B. (2006). Modeling the removal of primary and secondary pollutants from the atmosphere of a city by rain. *Applied Mathematics and Computation*, *179*(1), 282–295. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.amc.2005.11.101

Navarrete, J., Lopez, T., Gomez, R., & Figueras, F. (1996). Surface acidity of sulfated TiO2-SiO2 sol-gels. *Langmuir*, *7463*(21), 4385–4390. https://doi.org/10.1021/la950927q

Nazari, A., & Riahi, S. (2011). The effects of TiO2 nanoparticles on physical, thermal and mechanical properties of concrete using ground granulated blast furnace slag as binder. *Materials Science and Engineering A*, *528*(4–5), 2085–2092. https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.11.070

Neumann, R., Chava, M., & Levin, M. (1993). Hydrogen peroxide oxidations catalyzed by metallosilicalite xerogels. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, *12*, 1685–1687.

Nienow, J. (2009, April). Extremophiles: Dry Environments (including Cryptoendoliths). In *Encyclopedia of microbiology* (pp. 159–173). Elsevier, Oxford.

Nilchi, A., Janitabar-Darzi, S., & Rasouli-Garmarodi, S. (2011). Sol-Gel Preparation of Nanoscale TiO₂/SiO₂ Composite for Eliminating of Con Red Azo Dye. *Materials Sciences and Applications*, *2*(5), 476–480. https://doi.org/10.4236/msa.2011.25064

Niwa, M., Sago, M., Ando, H., & Murakami, Y. (1981). Ammoxidation of Toluene over SiO2-Al2O3, ZrO2-SiO2, and TiO2-SiO2. *Journal of Catalysis*, *76*, 69–76.

Nuhoglu, Y., Oguz, E., Uslu, H., Ozbek, A., Ipekoglu, B., Ocak, I., & Hasenekoglu, I. (2006). The accelerating effects of the microorganisms on biodeterioration of stone monuments under air pollution and continental-cold climatic conditions in Erzurum, Turkey. *The Science of the Total Environment*, *364*(1–3), 272–283. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.06.034

Nur, H. (2006). Modification of titanium surface species of titania by attachment of silica nanoparticles. *Materials Science and Engineering B*, *133*, 49–54. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2006.05.003

Oki, A. R., Xu, Q., Shpeizer, B., Clearfield, A., Qiu, X., Kirumakki, S., & Tichy, S. (2007). Synthesis, characterization and activity in cyclohexene epoxidation of mesoporous TiO2–SiO2 mixed oxides. *Catalysis Communications*, *8*(6), 950–956. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2006.09.022

Orcel, G., & Hench, L. L. (2008). Use of a Drying Control Chemical Additive (DCCA) in the Sol-Gel Processing of Soda Silicate and Soda Borosilicates. In *Proceedings of the 8th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials: Ceramic Engineering and Science Proceedings* (pp. 546–555). John Wiley & Sons, Inc. https://doi.org/10.1002/9780470320228.ch10

Orecchio, S. (2010). Analytical method, pattern and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the stone of the Temples of Agrigento (Italy). *Journal of Hazardous Materials*, *176*(1–3), 339–347. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.033

Pabón, E., Retuert, J., & Quijada, R. (2007). Synthesis of mixed silica-titania by the sol-gel method using polyethylenimine: Porosity and catalytic properties. *Journal of Porous Materials*, *14*(2), 151–158. https://doi.org/10.1007/s10934-006-9019-9

Pabón Gelves, E., Borja Ordóñez, S. M., Ordóñez Loza, J., & Ramírez Vélez, A.

(2013). SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS MIXTOS DE SÍLICE-TITANIA PREPARADOS POR MÉTODO SOL-GEL Y TRATAMIENTO HIDROTÉRMICO. *Revista EIA*, *10*(19), 123–132. Retrieved from http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1794-12372013000100011&lng=en&nrm=iso&tlng=es

Palacios Salinas, H. (2010). *Manual para el estudio microscópico de rocas sedimentarias*. México: Instituto Politécnico Nacional. Retrieved from http://site.ebrary.com/lib/bibliounicartagenasp/docDetail.action?docID=10384517

Papida, S., Murphy, W., & May, E. (2000). Enhancement of physical weathering of building stones by microbial populations. *International Biodeterioration & Biodegradation*, *46*(4), 305–317. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0964-8305(00)00102-5

Paušová, Š., Krýsa, J., Jirkovský, J., Prevot, V., & Mailhot, G. (2014). Preparation of TiO_2-SiO_2 composite photocatalysts for environmental applications. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, *89*(8), 1129–1135. https://doi.org/10.1002/jctb.4436

Peña-Alonso, R., Téllez, L., Rubio, J., & Rubio, F. (2006). Surface chemical and physical properties of TEOS-TBOT-PDMS hybrid materials. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, *38*(2), 133–145. https://doi.org/10.1007/s10971-006-7116-6

Pérez Bernal, J. L., & Bello, M. A. (2003). Modeling Sulfur Dioxide Deposition on Calcium Carbonate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *42*(5), 1028–1034. https://doi.org/10.1021/ie020426h

Pérez Bernal, J. L., & Bello López, M. A. (2000). The fractal dimension of stone pore surface as weathering descriptor. *Applied Surface Science*, *161*(1–2), 47–53. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332(00)00031-3

Perkas, N., Lipovsky, A., Amirian, G., Nitzan, Y., Gedanken, A., Fujishima, T. N.,

… Chopra, I. (2013). Biocidal properties of TiO2 powder modified with Ag nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry B*, *1*(39), 5309. https://doi.org/10.1039/c2tb00337f

Pesava, P., Aksu, R., Toprak, S., Horvath, H., & Seidl, S. (1999). Dry deposition of particles to building surfaces and soiling. *Science of The Total Environment*, *235*(1–3), 25–35. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00187-4

Phanikrishna Sharma, M. V., Durga Kumari, V., & Subrahmanyam, M. (2010). TiO2 supported over porous silica photocatalysts for pesticide degradation using solar light: Part 2. Silica prepared using acrylic acid emulsion. *Journal of Hazardous Materials*, *175*(1–3), 1101–1105. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.056

Pinho, L., Elhaddad, F., Facio, D. S., & Mosquera, M. J. (2013). A novel TiO2–SiO2 nanocomposite converts a very friable stone into a self-cleaning building material. *Applied Surface Science*, *275*(0), 389–396. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.10.142

Pinho, L., Hernandez-Garrido, J. C., Calvino, J. J., & Mosquera, M. J. (2013). 2D and 3D characterization of a surfactant-synthesized TiO2-SiO2 mesoporous photocatalyst obtained at ambient temperature. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *15*(8), 2800–2808. https://doi.org/10.1039/C2CP42606D

Pinho, L., & Mosquera, M. J. (2011). Titania-silica nanocomposite photocatalysts with application in stone self-cleaning. *Journal of Physical Chemistry C*, *115*(46), 22851–22862. https://doi.org/10.1021/jp2074623

Pinho, L., & Mosquera, M. J. (2013). Photocatalytic activity of TiO2–SiO2 nanocomposites applied to buildings: Influence of particle size and loading. *Applied Catalysis B: Environmental*, *134–135*(0), 205–221. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.01.021

Pinho, L., Rojas, M., & Mosquera, M. J. (2015). Ag–SiO2–TiO2 nanocomposite

coatings with enhanced photoactivity for self-cleaning application on building materials. *Applied Catalysis B: Environmental*, *178*, 144–154. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.002

Pinna, N., & Niederberger, M. (2009). Aqueous and Nonaqueous Sol-Gel Chemistry. In *Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents SE - 2* (pp. 7–18). Springer London. https://doi.org/10.1007/978-1-84882-671-7_2

Pinto, A. P. F., & Rodrigues, J. D. (2008). Stone consolidation: The role of treatment procedures. *Journal of Cultural Heritage*, *9*(1), 38–53. https://doi.org/10.1016/j.culher.2007.06.004

Pirson, A., Mohsine, A., Marchot, P., Michaux, B., van Cantfort, O., Pirard, J. P., & Lecloux, A. J. (1995). Synthesis of SiO2-TiO2 xerogels by sol-gel process. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, *4*(3), 179–185. https://doi.org/10.1007/BF00488372

Pope, G. A., Meierding, T. C., & Paradise, T. R. (2002). Geomorphology's role in the study of weathering of cultural stone. *Geomorphology*, *47*(2–4), 211–225. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0169-555X(02)00098-3

Poulios, I., Spathis, P., Grigoriadou, A., & Delidou, K. (2013). Protection of marbles against corrosion and microbial corrosion with TiO 2 coatings. *Journal of Environmental Science and Health , Part A : Toxic / Hazardous Substances and Environmental Engineering*, (April 2013), 37–41.

Qourzal, S., Barka, N., Tamimi, M., Assabbane, A., Nounah, A., Ihlal, A., & Ait-Ichou, Y. (2009). Sol-gel synthesis of TiO2-SiO2 photocatalyst for ??-naphthol photodegradation. *Materials Science and Engineering C*, *29*(5), 1616–1620. https://doi.org/10.1016/j.msec.2008.12.024

Quagliarini, E., Bondioli, F., Battista, G., & Cordoni, C. (2012). Self-cleaning and de-polluting stone surfaces : TiO 2 nanoparticles for limestone. *Construction and Building Materials*, *37*, 51–57. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.07.006

Quagliarini, E., Bondioli, F., Battista, G., Licciulli, A., & Munafò, P. (2013). Self-cleaning materials on Architectural Heritage : Compatibility of photo-induced hydrophilicity of TiO 2 coatings on stone surfaces. *Journal of Cultural Heritage*, *14*(1), 1–7. https://doi.org/10.1016/j.culher.2012.02.006

Quagliarini, E., Bondioli, F., Goffredo, G. B., Cordoni, C., & Munafò, P. (2012). Self-cleaning and de-polluting stone surfaces: TiO2 nanoparticles for limestone. *Construction and Building Materials*, *37*(637268), 51–57. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.07.006

Quagliarini, E., Bondioli, F., Goffredo, G. B., Licciulli, A., & Munafò, P. (2012). Smart surfaces for architectural heritage: Preliminary results about the application of TiO2-based coatings on travertine. *Journal of Cultural Heritage*, *13*(2), 204–209. https://doi.org/10.1016/j.culher.2011.10.002

Quagliarini, E., Bondioli, F., Goffredo, G. B., Licciulli, A., & Munafò, P. (2013). Self-cleaning materials on Architectural Heritage: Compatibility of photo-induced hydrophilicity of TiO2 coatings on stone surfaces. *Journal of Cultural Heritage*, *14*(1), 1–7. https://doi.org/10.1016/j.culher.2012.02.006

R. Striani, C. Esposito Corcione, G. Dell'Anna Muia, M. F. (2016). Durability of a sunlight-curable organic–inorganic hybrid protective coating for porous stones in natural and artificial weathering conditions. *Progress in Organic Coatings*, *101*, 1–14. https://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2016.07.018

Rahal, R., Wankhade, A., Cha, D., Fihri, A., Ould-Chikh, S., Patil, U., & Polshettiwar, V. (2012). Synthesis of hierarchical anatase TiO2 nanostructures with tunable morphology and enhanced photocatalytic activity. *RSC Advances*, *2*(18), 7048–7052. https://doi.org/10.1039/C2RA21104A

Rajadhyaksha, R. A., & Knözinger, H. (1989). Ammonia adsorption on vanadia supported on titania-silica catalyst. An infrared spectroscopic investigation. *Applied Catalysis*, *51*(1), 81–92. https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)80197-9

Rasalingam, S., Kibombo, H. S., Wu, C.-M., Peng, R., Baltrusaitis, J., & Koodali, R. T. (2014). Competitive role of structural properties of titania–silica mixed oxides and a mechanistic study of the photocatalytic degradation of phenol. *Applied Catalysis B: Environmental*, *148–149*, 394–405. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.11.025

Rieck, J. ., & Bell, A. . (1986). Studies of the Interactions of H2 and CO with Pd/Ti02 and TiO2-promoted Pd/Si02. *Journal of Catalysis*, *99*, 262–277.

Rijniers, L. A., Huinink, H. P., Pel, L., & Kopinga, K. (2005). Experimental Evidence of Crystallization Pressure inside Porous Media. *Physical Review Letters*, *94*(7), 75503. Retrieved from http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.94.075503

Rijniers, L. A., Pel, L., Huinink, H. P., & Kopinga, K. (2005). Salt crystallization as damage mechanism in porous building materials--a nuclear magnetic resonance study. *Magnetic Resonance Imaging*, *23*(2), 273–276. https://doi.org/10.1016/j.mri.2004.11.023

Robert, J. D., & Liu, Z. (1997). Titania−Silica: A Model Binary Oxide Catalyst System. *Chemistry of Materials*. https://doi.org/10.1021/CM970314U

Rodrigues, J. D., & Valero, J. (2003). A Brief Note on the Elimination of Dark Stains of Biological Origin. *Studies in Conservation*, *48*(1), 17–22. Retrieved from http://www.jstor.org/stable/1506820

Rojas, L. (2012). *Diseño y síntesis de materiales "a medida" mediante el método SOL-GEL*. Editorial UNED. Retrieved from https://books.google.com.co/books/about/Diseño_y_síntesis_de_materiales_a_medi.html?id=F-OkjCUfe0MC&pgis=1

Roy, R. (1956). Aids in Hydrothermal Experimentation: II, Methods of Making Mixtures for Both "Dry" and "Wet" Phase Equilibrium Studies. *Journal of the American Ceramic Society*, *39*(4), 145–146. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1956.tb14180.x

Rubel, F., & Kottek, M. (2010). Observed and projected climate shifts 1901–2100 depicted by world maps of the Köppen-Geiger climate classification. *Meteorologische Zeitschrift*, *19*(2), 135–141. https://doi.org/10.1127/0941-2948/2010/0430

Rudolf Geiger, W. P. (1954). Eine neue Wandkarte der Klimagebiete der Erde nach W. Köppens Klassifikation (A New Wall Map of the Climatic Regions of the World According to W. Köppen's Classification). *Erdkunde*, *8*(1), 58–61. Retrieved from http://www.jstor.org/stable/25636021

Ruedrich, J., Seidel, M., Rothert, E., & Siegesmund, S. (2007). Length changes of sandstones caused by salt crystallization. *Geological Society, London, Special Publications*, *271*(1), 199–209. https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2007.271.01.20

Ruiz-Agudo, E., Mees, F., Jacobs, P., & Rodriguez-Navarro, C. (2007). The role of saline solution properties on porous limestone salt weathering by magnesium and sodium sulfates. *Environmental Geology*, *52*(2), 269–281. https://doi.org/10.1007/s00254-006-0476-x

Sacks, M. D., & Sheu, R.-S. (1987). Rheological properties of silica sol-gel materials. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *92*(2–3), 383–396. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(87)80057-1

Saiz-Jimenez, C. (1991). Characterization of organic compounds in weathered stones. Commission of the European Communities. Retrieved from http://hdl.handle.net/10261/73786

Saiz-Jimenez, C. (1997). Biodeterioration vs biodegradation: the role of microorganisms in the removal of pollutants deposited on historic buidlings. *International Biodeterioration & Biodegradation*, *40*(2–4), 225–232. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0964-8305(97)00035-8

Samudio, A. Informe técnico sobre la Restauración del Fuerte de San Sebastián del Pastelillo (2011).

Sanchez, C., Livage, J., Henry, M., & Babonneau, F. (1988). Chemical modification of alkoxide precursors. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *100*(1–3), 65–76. https://doi.org/10.1016/0022-3093(88)90007-5

Sanchez, C., & Ribot, F. (1994). Design of Hybrid Organic–Inorganic Materials Synthesized via Sol–Gel Chemistry. *New Journal of Chemistry*, *18*(10), 1007–1047. Retrieved from http://www.researchgate.net/publication/236343489_Design_of_Hybrid_OrganicInorganic_Materials_Synthesized_via_SolGel_Chemistry

Sánchez, J. S., Romaní, J. R. V., & Alves, C. (2011). Deposition of particles on gypsum-rich coatings of historic buildings in urban and rural environments. *Construction and Building Materials*, *25*(2), 813–822. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.07.001

Sand, W. (1997). Microbial mechanisms of deterioration of inorganic substrates—A general mechanistic overview. *International Biodeterioration & Biodegradation*, *40*(2–4), 183–190. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0964-8305(97)00048-6

Sanz, M., Oujja, M., Ascaso, C., de los Ríos, A., Pérez-Ortega, S., Souza-Egipsy, V., … Castillejo, M. (2015). Infrared and ultraviolet laser removal of crustose lichens on dolomite heritage stone. *Applied Surface Science*, *346*, 248–255. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.04.013

Sasso, S., Miller, A. Z., Rogerio-Candelera, M. A., Cubero, B., Coutinho, M. L., Scrano, L., & Bufo, S. A. (2016). Potential of natural biocides for biocontrolling phototrophic colonization on limestone. *International Biodeterioration & Biodegradation*, *107*, 102–110. https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.11.017

Scheerer, S., Ortega-Morales, O., & Gaylarde, C. (2009). Chapter 5 Microbial Deterioration of Stone Monuments—An Updated Overview. In S. S. and G. M. G. B. T.-A. in A. M. Allen I. Laskin (Ed.) (Vol. Volume 66, pp. 97–139). Academic Press. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0065-

2164(08)00805-8

Scherer, G. W. (2004). Stress from crystallization of salt. *Cement and Concrete Research*, *34*(9), 1613–1624. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2003.12.034

Schmidt, H. K., Geiter, E., Mennig, M., Krug, H., Becker, C., & Winkler, R.-P. (1998). The Sol-Gel Process for Nano-Technologies: New Nanocomposites with Interesting Optical and Mechanical Properties. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, *13*(1–3), 397–404. https://doi.org/10.1023/A:1008660909108

Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Zhang, J., Horiuchi, Y., Anpo, M., & Bahnemann, D. W. (2014). Understanding TiO $_2$ Photocatalysis: Mechanisms and Materials. *Chemical Reviews*, *114*(19), 9919–9986. https://doi.org/10.1021/cr5001892

Schubert, U. (2005). Chemical modification of titanium alkoxides for sol–gel processing. *Journal of Materials Chemistry*, *15*(35–36), 3701. https://doi.org/10.1039/b504269k

Schubert, U. (2015). Chemistry and Fundamentals of the Sol–Gel Process. In *The Sol-Gel Handbook* (pp. 1–28). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. https://doi.org/10.1002/9783527670819.ch01

Screpanti, A., & De Marco, A. (2009). Corrosion on cultural heritage buildings in Italy: A role for ozone? *Environmental Pollution*, *157*(5), 1513–1520. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2008.09.046

Seaward, M. R. D. (2004). Lichens as Subversive Agents of Biodeterioration. In L. St.Clair & M. D. Seaward (Eds.), *Biodeterioration of Stone Surfaces SE - 2* (pp. 9–18). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-2845-8_2

Sebastián, E., Cultrone, G., Benavente, D., Linares Fernandez, L., Elert, K., & Rodriguez-Navarro, C. (2008). Swelling damage in clay-rich sandstones used in the church of San Mateo in Tarifa (Spain). *Journal of Cultural Heritage*, *9*(1),

66–76. https://doi.org/10.1016/j.culher.2007.09.002

Šefčik, J., & McCormick, A. V. (1997). Kinetic and thermodynamic issues in the early stages of sol-gel processes using silicon alkoxides. *Catalysis Today*, *35*(3), 205–223. https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00158-7

Seriani, N., Pinilla, C., Cereda, S., Vita, a De, & Scandolo, S. (2012). Titania − Silica Interfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*.

Shanmukhaprasad G., Subramanian, V.K., Palanisamy, K. (2013). Aragonite–calcite–vaterite: A temperature influenced sequential polymorphic transformation of CaCO3 in the presence of DTPA. *Materials Research Bulletin*, *48*(5), 1906–1912. https://doi.org/10.1016/J.MATERRESBULL.2013.01.048

Shen, W., Zhang, C., Li, Q., Zhang, W., Cao, L., & Ye, J. (2015). Preparation of titanium dioxide nano particle modified photocatalytic self-cleaning concrete. *Journal of Cleaner Production*, *87*, 762–765. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.10.014

Shul, Y. G., Kim, H. J., Haam, S. J., & Han, H. S. (2003). Photocatalytic characteristics of TiO₂ supported on SiO₂. *Research on Chemical Intermediates*, *29*(7), 849–859. https://doi.org/10.1163/156856703322601852

Sibu, C. P., Kumar, S. R., Mukundan, P., & Warrier, K. G. K. (2002). Structural Modifications and Associated Properties of Lanthanum Oxide Doped Sol − Gel Nanosized Titanium Oxide Structural Modifications and Associated Properties of Lanthanum Oxide Doped Sol-Gel Nanosized Titanium Oxide, (12), 2876–2881. https://doi.org/10.1021/cm010966p

Siegesmund, S., & Snethlage, R. (2011). *Stone in architecture: Properties, durability*. *Stone in Architecture: Properties, Durability*. https://doi.org/10.1007/978-3-642-14475-2

Sierra-Fernandez, A., Gomez-Villalba, L. S., Rabanal, M. E., Fort, R., & Fort, R. (2017). New nanomaterials for applications in conservation and restoration of stony materials: A review. *Materiales de Construcción*, *67*(325), 107. https://doi.org/10.3989/mc.2017.07616

Silva, Z. S. G., & Simão, J. A. R. (2009). The role of salt fog on alteration of dimension stone. *Construction and Building Materials*, *23*(11), 3321–3327. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.06.044

Sing, K. (2001). The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials. *Colloids and Surfaces A*, *188*, 3–9. https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)00612-4

Sirimahachai, U., Ndiege, N., Chandrasekharan, R., Wongnawa, S., & Shannon, M. A. (2010). Nanosized TiO2 particles decorated on SiO2 spheres (TiO2/SiO2): synthesis and photocatalytic activities. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, *56*(1), 53–60. https://doi.org/10.1007/s10971-010-2272-z

Slezakova, K., Castro, D., Begonha, A., Delerue-Matos, C., Alvim-Ferraz, M. da C., Morais, S., & Pereira, M. do C. (2011). Air pollution from traffic emissions in Oporto, Portugal: Health and environmental implications. *Microchemical Journal*, *99*(1), 51–59. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2011.03.010

Smitha, V. S., Manjumol, K. A., Baiju, K. V., Ghosh, S., Perumal, P., & Warrier, K. G. K. (2010). Sol-gel route to synthesize titania-silica nano precursors for photoactive particulates and coatings. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, *54*(2), 203–211. https://doi.org/10.1007/s10971-010-2178-9

Smits, M., Chan, C. kit, Tytgat, T., Craeye, B., Costarramone, N., Lacombe, S., & Lenaerts, S. (2013). Photocatalytic degradation of soot deposition: Self-cleaning effect on titanium dioxide coated cementitious materials. *Chemical Engineering Journal*, *222*, 411–418. https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.02.089

Soult, A. S., Carter, D. F., Schreiber, H. D., Burgt, L. J. Van De, & Stiegman, A. E. (2002). Spectroscopy of Amorphous and Crystalline Titania - Silica Materials. *J. Phys. Chem. B*, *106*, 9266–9273.

Sterflinger, K. (2010). Fungi: Their role in deterioration of cultural heritage. *Fungal Biology Reviews*, *24*(1–2), 47–55. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.fbr.2010.03.003

Striegel, M. F., Bede Guin, E., Hallett, K., Sandoval, D., Swingle, R., Knox, K., … Fornea, S. (2003). Air pollution, coatings, and cultural resources. *Progress in Organic Coatings*, *48*(2–4), 281–288. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2003.05.001

Su, Y.-W., & Lin, H.-L. (2014). Analysis of international tourist arrivals worldwide: The role of world heritage sites. *Tourism Management*, *40*, 46–58. https://doi.org/10.1016/j.tourman.2013.04.005

Subba, K. V., Subrahmanyam, M., & Boule, P. (2004). Immobilized TiO 2 photocatalyst during long-term use : decrease of its activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, *49*, 239–249. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.12.017

Takeda, N., Torimoto, T., Sampath, S., Kuwabata, S., & Yoneyama, H. (1995). Effect of inert supports for titanium dioxide loading on enhancement of photodecomposition rate of gaseous propionaldehyde. *Journal of Physical Chemistry*, *99*(24), 9986–9991. Retrieved from http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0001736482&partnerID=tZOtx3y1

Tatis, R., & Barbosa, A. (2013). ENFOQUE QUIMICO DEL DETERIORO Y BIODETERIORO DE ROCAS CALCAREAS CONFORMANTES DE MONUMENTOS PATRIMONIALES DE IMPORTANCIA HISTORICA Y CULTURAL. *Revista Luna Azul*, (36), 247–284.

Tellez, L., Rubio, J., Rubio, F., Morales, E., & Oteo, J. L. (2004). FT-IR study of the hydrolysis and polymerization of tetraethyl orthosilicate and polydimethyl

siloxane in the presence of tetrabutyl orthotitanate. *Spectroscopy Letters*, *37*(1), 11–31. https://doi.org/Doi 10.1081/Sl-120028420

Thommes, M. (2010). Physical adsorption characterization of nanoporous materials. *Chemie-Ingenieur-Technik*, *82*(7), 1059–1073. https://doi.org/10.1002/cite.201000064

Tiano, P. (2002). Biodegradation of cultural heritage: decay mechanisms and control methods. In *Seminar article, New University of Lisbon, Department of Conservation and Restoration* (pp. 7–12).

Tittarelli, F., Moriconi, G., & Bonazza, A. (2008). Atmospheric deterioration of cement plaster in a building exposed to a urban environment. *Journal of Cultural Heritage*, *9*(2), 203–206. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.culher.2007.09.005

Tomaselli, L., Lamenti, G., Bosco, M., & Tiano, P. (2000). Biodiversity of photosynthetic micro-organisms dwelling on stone monuments. *International Biodeterioration & Biodegradation*, *46*(3), 251–258. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0964-8305(00)00078-0

Toniolo, L., Poli, T., Castelvetro, V., Manariti, A., Chiantore, O., & Lazzari, M. (2002). Tailoring new fluorinated acrylic copolymers as protective coatings for marble. *Journal of Cultural Heritage*, *3*, 309–316.

Torimoto, T., Ito, S., Kuwabata, S., & Yoneyama, H. (1996). Effects of Adsorbents Used as Supports for Titanium Dioxide Loading on Photocatalytic Degradation of Propyzamide. *Environmental Science & Technology*, *30*(4), 1275–1281. https://doi.org/10.1021/es950483k

Tretiach, M., Bertuzzi, S., & Candotto Carniel, F. (2012). Heat Shock Treatments: A New Safe Approach against Lichen Growth on Outdoor Stone Surfaces. *Environmental Science & Technology*, *46*(12), 6851–6859. https://doi.org/10.1021/es3006755

Trezza, M. A., & Scian, A. N. (2013). Aporte de las técnicas ATD/TG y espectroscopía FT-IR al estudio de la carbonatación de la matriz cementicia. *Afinidad LXX*, *562*, 112–117. Retrieved from http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84893657912&partnerID=tZOtx3y1

Tsui, N., Flatt, R. J., & Scherer, G. W. (2003). Crystallization damage by sodium sulfate. *Journal of Cultural Heritage*, *4*(2), 109–115. https://doi.org/10.1016/S1296-2074(03)00022-0

Turner, J. N. (1981). Introduction to stereo imaging. *Methods in Cell Biology*, *22*, 1–11. Retrieved from http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/7022115

Uchida, N., Ishiyama, N., Kato, Z., & Uematsu, K. (1994). Chemical effects of DCCA to the sol-gel reaction process. *Journal of Materials Science*, *29*(19), 5188–5192. https://doi.org/10.1007/BF01151115

Uchiyama, H., Suzuki, K., Oaki, Y., & Imai, H. (2005). A novel adsorbent photocatalyst consisting of titania and mesoporous silica nanoparticles. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, *123*(3), 248–251. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2005.08.007

Urzì, C., & De Leo, F. (2007). Evaluation of the efficiency of water-repellent and biocide compounds against microbial colonization of mortars. *International Biodeterioration & Biodegradation*, *60*(1), 25–34. https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2006.11.003

Urzì, C., Lisi, S., Criseo, G., & Pernice, A. (1991). Adhesion to and degradation of marble by a micrococcus strain isolated from it. *Geomicrobiology Journal*, *9*(2–3), 81–90. https://doi.org/10.1080/01490459109385990

Vega, A. J., & Scherer, G. W. (1989). Study of structural evolution of silica gel using 1H and 29Si NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *111*(2–3), 153–166. https://doi.org/10.1016/0022-3093(89)90276-7

Venkateswara Rao, A., Latthe, S. S., Nadargi, D. Y., Hirashima, H., & Ganesan, V. (2009). Preparation of MTMS based transparent superhydrophobic silica films by sol-gel method. *Journal of Colloid and Interface Science*, *332*(2), 484–490. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.01.012

Ventikou, M., Halls, C., Lindsay, W., Batchelder, M., & Hubbard, C. (2000). *Proceedings of the 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*. *Proceedings of the 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*. Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-044450517-0/50110-0

Vila, E. (1993). *Introducción a la ciencia de materiales: técnicas de preparación y caracterización*. Madrid: Editorial CSIC - CSIC Press. Retrieved from https://books.google.com/books?id=LQdvFXZ6ndUC&pgis=1

Viles, H. A., & Cutler, N. A. (2012). Global environmental change and the biology of heritage structures. *Global Change Biology*, *18*(8), 2406–2418. https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2012.02713.x

Vives, S., & Meunier, C. (2008). Influence of the synthesis route on sol-gel SiO2-TiO2 (1:1) xerogels and powders. *Ceramics International*, *34*(1), 37–44. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.08.001

Vogt, E. T. C., Boot, A., Van Dillen, A. J., Geus, J. W., Janssen, F. J. J. G., & Van Den Kerkhof~, A. F. M. G. (1988). Preparation and Performance of a Silica-Supported V205 on Ti02 Catalyst for the Selective Reduction of NO with NH3. *Journal of Catalysis*, *114*, 313–320.

Walker, J. J., & Pace, N. R. (2007). Endolithic microbial ecosystems. *Annual Review of Microbiology*, *61*, 331–347. https://doi.org/10.1146/annurev.micro.61.080706.093302

Wang, D., & Bierwagen, G. P. (2009). Sol–gel coatings on metals for corrosion protection. *Progress in Organic Coatings*, *64*(4), 327–338. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.08.010

Wang, J., Lu, C., & Xiong, J. (2014). Self-cleaning and depollution of fiber reinforced cement materials modified by neutral TiO2/SiO2 hydrosol photoactive coatings. *Applied Surface Science*, *298*, 19–25. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.171

Warscheid, T., & Braams, J. (2000). Biodeterioration of stone: a review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, *46*(4), 343–368. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0964-8305(00)00109-8

Watt, J., Tidblad, J., Kucera, V., & Hamilton, R. (2009). *The effects of air pollution on cultural heritage*. Springer. https://doi.org/10.1007/978-0-38784893-8

Wen, J., & Wilkes, G. L. (1996). Organic/Inorganic Hybrid Network Materials by the Sol−Gel Approach. *Chemistry of Materials*, *8*(8), 1667–1681. https://doi.org/10.1021/cm9601143

Wheeler, G. (2005). *Alkoxysilanes and the Consolidation of Stone*. Getty Publications. Retrieved from https://books.google.com.co/books/about/Alkoxysilanes_and_the_Consolidation_of_S.html?id=DDeDYzaE-oAC&pgis=1

Woo-Sik Kim, Jinsoo Kim, Jae-Won Lee, S. K. (2007). Preparation and characterization of SiO2/TiO2 core-shell particles with controlled shell thickness. *Materials Chemistry and Physics*, *106*(1), 39–44. https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2007.05.019

Wu, L. Y. L., Soutar, A. M., & Zeng, X. T. (2004). Increasing hydrophobicity of sol–gel hard coatings by chemical and morphological modifications. *Surface & Coatings Technology*, *198*, 420–424. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.10.050

Xu, Y., & Langford, C. H. (1995). Enhanced photoactivity of a titanium(IV) oxide supported on ZSM5 and zeolite A at low coverage. *Journal of Physical Chemistry*, *99*(29), 11501–11507. Retrieved from http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-

0029346392&partnerID=tZOtx3y1

Xu, Y., & Langford, C. H. (1997). Photoactivity of titanium dioxide supported on MCM41, zeolite X, and zeolite Y. *Journal of Physical Chemistry B*, *101*(16), 3115–3121. Retrieved from http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0009205815&partnerID=tZOtx3y1

Yamane, M., Aso, S., & Sakaino, T. (1978). Preparation of a gel from metal alkoxide and its properties as a precursor of oxide glass. *Journal of Materials Science*, *13*(4), 865–870. https://doi.org/10.1007/BF00570525

Yamashita, H., Kawasaki, S., Ichihashi, Y., Harada, M., Takeuchi, M., Anpo, M., … Che, M. (1998). Characterization of titanium-silicon binary oxide catalysts prepared by the sol-gel method and their photocatalytic reactivity for the liquid-phase oxidation of 1-octanol. *Journal of Physical Chemistry B*, *102*(30), 5870–5875. Retrieved from http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0001047974&partnerID=tZOtx3y1

Yamauchi, J. L. V.-E. and Y.-D. C. and K. C.-W. W. and Y. (2012). Recent progress in mesoporous titania materials: adjusting morphology for innovative applications. *Science and Technology of Advanced Materials*, *13*(1), 13003. Retrieved from http://stacks.iop.org/1468-6996/13/i=1/a=013003

Yaseen, M., Shah, Z., Veses, R. C., Dias, S. L. P., Lima, E. C., S dos Reis, G., … Mehmood, K. (2017). Photocatalytic Studies of TiO2/SiO2 Nanocomposite Xerogels. *Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques*, *8*(1), 8–11. https://doi.org/10.4172/2155-9872.1000348

Yavuz, A. B., & Topal, T. (2007). Thermal and salt crystallization effects on marble deterioration: Examples from Western Anatolia, Turkey. *Engineering Geology*, *90*(1–2), 30–40. https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2006.11.005

Yoda, S., Suh, D. J., & Sato, T. (2001). Adsorption and photocatalytic decomposition of benzene using silica-titania and titania aerogels: Effect of supercritical drying. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, *22*(1–2), 75–

81. https://doi.org/10.1023/A:1011216404208

Yoldas, B. (1977). Preparation of glasses and ceramics from metal-organic compounds. *Journal of Materials Science*, *12*(6), 1203–1208. https://doi.org/10.1007/BF02426858

Yoldas, B. E. (1975). Alumina gels that form porous transparent Al2O3. *Journal of Materials Science*, *10*(11), 1856–1860. https://doi.org/10.1007/BF00754473

Yoldas, B. E. (1980). Formation of titania-silica glasses by low temperature chemical polymerization. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *38–39*(PART 1), 81–86. https://doi.org/10.1016/0022-3093(80)90398-1

Young, P. (1996). Pollution-Fueled “Biodeterioration” Threatens Historic Stone. *Environmental Science & Technology*, *30*(5), 206A–208A. https://doi.org/10.1021/es962227t

Zanardini, E., Abbruscato, P., Ghedini, N., Realini, M., & Sorlini, C. (2000). Influence of atmospheric pollutants on the biodeterioration of stone. *International Biodeterioration & Biodegradation*, *45*(1–2), 35–42. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0964-8305(00)00043-3

Zedef, V., Kocak, K., Doyen, A., Ozsen, H., & Kekec, B. (2007). Effect of salt crystallization on stones of historical buildings and monuments, Konya, Central Turkey. *Building and Environment*, *42*(3), 1453–1457. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.buildenv.2005.12.010

Zhang, X., Zhang, F., & Chan, K.-Y. (2005). Synthesis of titania–silica mixed oxide mesoporous materials, characterization and photocatalytic properties. *Applied Catalysis A: General*, *284*(1–2), 193–198. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.01.037

Zoghlami, K. and G. G. D. (2011). *Laser Scanning, Theory and Applications*. (C.-C. Wang, Ed.). InTech. https://doi.org/10.5772/630