

577501

21



**337124**

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: NEW YORK UNIVERSITY.

RESIDENCIA: Washington Square, NEW YORK, N.Y.

ESTADOS UNIDOS.-

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA REFORZAR PIE-  
DRA".

Prioridad: Patente estadounidense n.º 529.213 del 23-2-66

IG.

-1-

337 124

21 FEB



1           Esta invención se refiere a un método para preser-  
var y reforzar objetos y estructuras de piedra calcárea. -  
Más particularmente, esta invención se refiere a un método  
para mejorar la dureza, resistencia y tenacidad del mármol,  
5           piedra calcárea y otros tipos de rocas que contienen 10% o  
más de carbonato de calcio.

          Una buena parte de la herencia cultural y artísti-  
ca de la humanidad, está sometida al ataque inevitable de  
un medio ambiente intrínsecamente hostil, que contiene una  
10          cantidad de agentes que llevan inexorablemente a la dete-  
rioración, carcomido y, finalmente, a la desintegración. -  
Estos agentes son los factores físicos y químicos que ope-  
ran para producir tanto la erosión como la corrosión, e in-  
cluyen la luz, el viento, el oxígeno, el vapor de agua, la  
15          precipitación, el material en forma de partículas que se -  
origina en el aire, los líquenes y microorganismos, y una  
variedad de sustancias químicas que están distribuidas am-  
pliamente como un constituyente menor dispersado en el aire  
y en el agua. Las obras de mampostería exteriores, tales -  
20          como las estatuas, monumentos, frescos, murales, fachadas  
de edificios, etc., son vulnerables en particular al ata-  
que de estos agentes, y muchas obras de arte inapreciables  
de artifices históricos, se han perdido ya irremediabemen-  
te como consecuencia de la acción lenta, pero constante, -  
25          del sol, el aire, la lluvia y los agentes biológicos y quí-  
micos.

          Con el advenimiento de la Revolución Industrial, -  
se introdujo un nuevo factor de deterioración en esta si-  
tuación, en la forma de enormes cantidades de hollín y com-  
30          puestos de azufre, descargados a la atmósfera en el curso

337 124



1 diario de la combustión de combustibles fósiles para pro--  
porcionar energía, y la fusión de minerales con coque para  
producir metales. A medida que se ha acelerado la marcha -  
de la industrialización, particularmente en el Siglo XX y  
5 a medida que se ha incrementado la velocidad de desarrollo  
de la población y de la tecnología, también lo ha hecho la  
concentración de estos agentes corrosivos en la atmósfera,  
que se incrementaron a niveles aún más destructores.

10 En la actualidad, la mampostería exterior en las re-  
giones industrializadas está siendo sometida a un ataque -  
incrementadamente agresivo por este óxido sulfúrico origi-  
nado en el aire, que es llevado a contacto íntimo y prolon-  
gado con la piedra, a través de depósitos adherentes de ho-  
llín y otras materias coloidales que absorben y concentran  
15 el contaminante gaseoso y lo sujetan persistentemente en -  
la superficie sólida. Este tipo de corrosión, en la actua-  
lidad, está causando que ciertas superficies de piedra su-  
fran cambios dañinos en el curso de sólo unos cuantos años  
o décadas que excede con mucho los efectos experimentados  
20 previamente durante muchos siglos por la acción combinada  
del sol, viento, lluvia y líquenes.

La gravedad de este problema se evidencia por los  
efectos destructores de los agentes químicos originados en  
el aire, sobre la mampostería exterior en todo el mundo. -  
25 Por ejemplo, muchos de los monumentos y edificios históri-  
cos en Roma, Florencia y otros centros culturales de Ita--  
lia, están contruídos de piedra porosa, o sea, travertina,  
que es particularmente susceptible al ataque de los óxidos  
de azufre. Como consecuencia, estructuras tales como El Co-  
liseo, La Plaza de San Pedro, los Baños de Diocleciano, -  
30 etc., están en un estado ruinoso y, en muchos lugares, la

337 124

21



1        piedra ha sido literalmente desmoronada. Las paredes con -  
frescos, en muchas capillas famosas, tales como la de San  
Francisco de Arezzo y de la Santa Trinidad en Florencia, y  
la Capilla Scrovegni en Padua, han sido afectadas tan se--  
5        riamente por el ataque de los contaminantes originados en  
el aire, que ya han sufrido de la pérdida de áreas sustan--  
ciales de estas obras de arte inapreciables. Las esculturas  
en exteriores en los parques públicos en todas las regio--  
nes industrializadas del mundo, en la actualidad, tienen -  
10       un promedio de vida relativamente corto, como consecuencia  
de estos factores de deterioración.

      Los tipos de mampostería que son atacados más fá--  
cil y fuertemente por los agentes de corrosión atmosféri--  
cos son las piedras porosas tales como travertina, concre--  
15       to, piedra calcárea, yeso, mortero y las piedras alcalinas  
tales como las compuestas de carbonato, silicato y alumina  
tos, tales como el mármol, piedra arenisca y estuco. Los -  
agentes corrosivos más agresivos que actúan sobre la mam--  
postería expuesta, generalmente se consideran que son el -  
20       agua, los sulfatos y las partículas de origen aéreo.

      El papel que desempeña el agua al provocar la dete--  
rioración de la mampostería, consiste en deslavar los com--  
ponentes escasamente solubles por el agua líquida, provo--  
cando un debilitamiento del medio aglutinante que mantiene  
25       los granos individuales juntos en el conglomerado, y dando  
por resultado la pulverización y desmoronamiento de la su--  
perficie. El agua también provoca el transporte de las sa--  
les de un lugar a otro en la piedra, haciendo que afloren  
a la superficie y la transformación de fase dentro del in--  
30       terior, con cambios de volumen concomitantes que dan por -

337 124

21 F



1 resultado la fracturación, ampollamiento y desprendimiento  
de la piedra. Finalmente, los esfuerzos mecánicos producidos  
por la congelación y la dilatación del agua condensada  
en los poros y capilares de la estructura, da por resulta-  
5 do el descantillado, escamado, ampollamiento, desprendi-  
miento y fracturación de la piedra. El ión sulfato es un  
agente extremadamente destructor para la mampostería, ya  
que es un anión de un ácido que es mucho más fuerte que  
los involucrados en la formación de las piedras de carbona-  
10 to, silicato y aluminato, estas últimas especies se con-  
vierten fácilmente en los compuestos sulfato correspondien-  
tes, mediante su acción. En todos los casos en que se for-  
man sales sulfato, éstas ocupan un volumen mayor que las  
especies que han dispersado; por ende, acompaña a la reac-  
15 ción una dilatación, y la superficie de piedra se descanti-  
lla, se agrieta, se escama y se pulveriza.

El efecto destructor que el hollín y otros materia-  
les en forma de partículas originados en el aire, tales co-  
mo el polvo de arcilla, la ceniza liviana y el material or-  
20 gánico tienen sobre la mampostería, se basa en la tenden-  
cia de este material a sedimentar sobre las superficies de  
mampostería formando un depósito adherente con una gran  
capacidad de absorción y concentración de los poluentes  
aéreos.

25 Los expertos en el campo de la tecnología de las  
piedras y el concreto, los escolares e historiadores de ar-  
te y los oficiales encargados del cuidado y preservación  
de las esculturas y monumentos, en forma unánime reconocen  
la evaluación de la seriedad y urgencia de este problema.-  
30 Por consiguiente, no es sorprendente que se hayan hecho nu

337 124



1 merosos y variados esfuerzos para resolver y/o aliviar la  
gravedad de este problema.

5 Los expedientes que se han adoptado con respecto a  
la preservación y/o restauración de las obras de arte pé-  
treas generalmente caen dentro de dos categorías: 1) los -  
esfuerzos, de naturaleza esencialmente puramente mecánica,  
dirigidos al reforzamiento y consolidación de especímenes  
cuyas superficies se han vuelto friables y escamosas, y 2)  
las medidas dirigidas a disminuir la atacabilidad química  
10 de la superficie, ya sea revistiendo la superficie con una  
película más o menos impermeable, o modificando la natura-  
leza química de la piedra en y cerca de su superficie.

15 Los esfuerzos hacia el reforzamiento y consolida-  
ción de especímenes cuyas superficies se han vuelto friables  
y escamosas, han consistido, por ejemplo, en sumergir o -  
dar un baño con brocha al espécimen con una solución o -  
emulsión de polivinilacetato o acetato de polivinilo en un  
solvente adecuado después de lo cual se deja evaporar el -  
solvente, depositar el polímero en la piedra. Otro método  
20 que tiene el mismo objeto, consiste en tratar el espécimen  
con agua de cal, dejando una película del hidróxido de cal-  
cio disuelto en los poros, capilares y fisuras de la pie-  
dra. El dióxido de carbono, invariablemente presente en el  
aire, convierte al hidróxido de calcio en carbonato de cal-  
25 cio, formándose así la piedra. Alternativamente, el trata-  
miento con agua de cal es seguido por uno o varios brocha-  
zos de una dispersión acuosa de una preparación de caseína  
soluble. Cuando el material proteináceo queda en contacto  
con el hidróxido de calcio, forma un precipitado de caseína  
30 to de calcio que tiene propiedades adhesivas. Otro procedi

337124



1 miento del arte anterior consiste en exponer el especimen  
al vapor de metacrilato de metilo a fin de impregnar las -  
capas superficiales con esta sustancia. El especimen se im-  
pregna entonces con peróxido de benzoílo, forzando hacia -  
5 los poros a este último, a presión. El peróxido de benzoílo  
funciona como un catalizador de polimerización y, cuando  
el especimen que contiene el monómero y el catalizador  
se calienta, se forma metacrilato de polimetilo in situ. -  
Alternativamente, el objeto se da con brocha con una solu-  
10 ción de 0,5-1,0% de metacrilato de polimetilo en un solven-  
te adecuado. Otro procedimiento del arte anterior consiste  
en impregnar la superficie de este especimen con una emul-  
sión o solución de una resina sintética del tipo de urea-  
melamina y permitiendo que se evapore el solvente. Otro pro-  
15 cedimiento del arte anterior consiste en impregnar la su-  
perficie del especimen con un jabón metálico, tal como es-  
tearato de aluminio, estearato de zinc, etc., utilizando -  
un solvente orgánico como vehículo para llevar el jabón me-  
tálico a la superficie de la piedra. Otro procedimiento -  
20 del arte anterior consiste en llenar las grietas grandes -  
en el objeto con un monómero de resina epoxi y catalizador  
la reacción de polimerización produciendo un material aglu-  
tinante de alta resistencia que mantiene las superficies -  
fracturadas en su lugar. Otro procedimiento del arte ante-  
25 rior consiste en calentar el especimen para expulsar cual-  
quier humedad y dilatar el aire contenido en los poros. El  
especimen se reviste entonces con un emplasto de cera de -  
abejas y éter de petróleo o se sumerge en un tanque de ce-  
ra fundida. Por enfriamiento, la contracción del aire in-  
30 terno ayuda a impregnar la superficie con la cera. Otro -



337 124

21 FEB 1951

1 procedimiento del arte anterior consiste en aplicar al es-  
pecimen una solución diluída de un éster de silicio en al-  
cohol en la forma de una aspersión mediante un atomizador  
mantenido a cierta distancia de la superficie de piedra. -  
5 Por reposo al aire, el éster se descompone, depositando un  
revestimiento de sílice sobre los granos de piedra.

Estas técnicas se han empleado con éxito en cier--  
tos casos para reforzar un objeto antiguo suficientemente  
para permitir que sea almacenado o exhibido en forma segu-  
10 ra. Realmente esta es la única aplicación a la cual pueden  
aplicarse estos métodos por sí mismos, puesto que para los  
mejores resultados, requieren que el objeto sea suficiente-  
mente pequeño para colocarse en un baño o manipularse de -  
otra manera. Adicionalmente, el adhesivo aplicado tiende a  
15 depositarse casi totalmente sobre la capa más exterior de -  
la piedra, tendiendo a formar un sello impermeable al va--  
por que evita que la piedra "respire" y que sea fácil de -  
romperse mediante la dilatación del aire atrapado dentro -  
de la piedra. Adicionalmente, el mismo material adhesivo -  
20 no es impermeable al ataque químico por el ácido sulfúrico.  
Estas técnicas no son adecuadas para el tratamiento in si-  
tu de estatuas grandes, paredes de frescos, fachadas de -  
edificios, etc., ya sea debido a la dificultad para llevar  
a cabo el tratamiento o porque la unión del medio depositado  
25 a la piedra es insuficientemente permanente y el medio mis-  
mo es insuficientemente inerte y no reactivo cuando se ex-  
pone a las atmósferas normales industriales.

Los intentos del arte anterior, dirigidos a dismi-  
nuir la atacabilidad química de la superficie del especimen  
30 de piedra requiere muchos de los tratamientos de consolda

337 124



1 ción descritos anteriormente, puesto que estos tratamien-  
tos también sirven para revestir la superficie de la pie-  
dra con un material que funciona en grado limitado para -  
proteger la piedra de ataque adicional. En el caso de su-  
5 perfcies que no requieran consolidación, se busca con avi-  
dez un revestimiento preservador que se obtenga impregnan-  
do la piedra con sustancias tales como vidrio líquido, re-  
sinas de silicón, ésteres de silicio, tung oil, aceite de  
linaza hervido, resinas naturales y sintéticas, betún, -  
10 pintura de hule clorado, etc.

Esta técnica generalmente es inaceptable para la  
preservación de mampostería exterior artística o históri-  
ca debido a que una capa del material de revestimiento en  
la parte superior de la piedra, que sea suficientemente -  
15 espesa para proteger durante un periodo de años, cambia--  
ría la apariencia superficial en forma excesiva para ser  
permisible, y una capa suficientemente delgada para que -  
fuera inobjetable desde el punto de vista estético, no -  
protege suficientemente en una atmósfera industrial nor--  
20 mal. No se ha comprobado que sea práctico obtener una pe-  
netración sustancial de cualquiera de estos materiales de  
revestimiento por debajo de la superficie más superior de  
las piedras, que no están en estado avanzado de carcoma.

Otros procedimientos del arte anterior dirigidos  
25 a disminuir la atacabilidad química de la superficie, con-  
sisten en impregnar la superficie de piedra específicamen-  
te con soluciones de magnesio, aluminio o zinc, en forma  
de fluosilicatos, ácido fluorhídrico, ácido fluosilícico  
o sustancias similares. Este método tiende a convertir al-  
30 go de la piedra en la superficie del objeto, en fluoruro



337124

1 de calcio, fluosilicato de aluminio u otras especies rela-  
cionadas que sean químicamente más resistentes al ataque -  
atmosférico que la piedra original. Otro procedimiento del  
arte anterior consiste en colocar el espécimen en una cáma-  
5 ra de vacío, extraer el aire y después introducir tetra- -  
fluoruro de silicio gaseoso dentro de la cámara, dicho gas  
se difunde dentro de los poros de la piedra convirtiendo -  
el carbonato de calcio y el silicato de calcio en fluoruro  
de calcio y depositando sílice, al mismo tiempo.

10 A pesar de la seriedad obvia del problema de la -  
conservación de mampostería exterior, y a pesar de los es-  
fuerzos de muchos tecnólogos y conservadores que, de -  
tiempo en tiempo se han encarado con la necesidad de encon-  
trar expedientes para el tratamiento de las superficies de  
15 piedra expuestas, no hay en la actualidad una técnica sa-  
tisfactoria disponible que sea siquiera de aplicabilidad -  
limitada. Aquellas técnicas del arte anterior que dependen  
de la impregnación de la superficie de la piedra con una -  
capa de material inerte, no son, en la actualidad, de capa-  
20 cidad para producir un resultado que sea efectivo durante  
más de unos cuantos años a la mayoría de las condiciones -  
atmosféricas promedio de exposición. Si el impregnante es  
un material polimérico orgánico, tal como shellac, cera, -  
resinas, acetato de polivinilo, etc., en la práctica no es  
25 posible obtener ninguna penetración significativa por deba-  
jo de la capa más superior, y la resistencia y durabilidad  
del revestimiento son más pobres. Además, puesto que el -  
cuerpo de la piedra contiene aire en los poros, en las grie-  
tas y fisuras, una capa de revestimiento superficial conti-  
30 nua sirve para atrapar el aire debajo de ella, y la dilata

337124



1 ción y contracción de este aire atrapado que es consecuen-  
cia de las variaciones inevitables en la temperatura am- -  
biente, conduce a esfuerzos sobre la superficie que se ha-  
cen manifiestos en la forma de descascaramiento, avejiga--  
5 miento y pulverización de la piedra. Un revestimiento hidro-  
fóbico, repelente al agua, sobre la superficie de una pie-  
dra porosa, interfiere con la difusión normal del vapor de  
agua hacia adentro y hacia afuera de la piedra y tiende a  
acentuar, más bien que a disminuir, la vulnerabilidad de -  
10 la piedra a los efectos dañinos del agua de enfriamiento.-  
Finalmente, los revestimientos superficiales de esta clase  
tienden a cambiar la textura, reflectibilidad o color de -  
la superficie de mampostería y son estéticamente indesea--  
bles.

15 Las técnicas que se basan en la impregnación de la  
piedra con un vapor de un monómero que, subsecuentemente,  
puede polimerizarse in situ, son, en principio, capaces de  
producir una capa impregnadora que sea relativamente pro--  
funda y, por consiguiente, mecánicamente fuerte y durable.  
20 Sin embargo, estas técnicas todavía están en la etapa expe-  
rimental y hay grandes dificultades en la etapa de polime-  
rización. Es difícil hacer que el catalizador quede dentro  
de la piedra a la misma profundidad que el monómero, y a -  
una concentración uniforme, y es difícil iniciar la reac--  
25 ción de polimerización y llevarla hasta completarse, en -  
cualquier lugar. Finalmente, la técnica está limitada a ob-  
jetos que puedan insertarse a un recipiente evacuable y, -  
por consiguiente, no es aplicable a las estaturas grandes  
ni a las fachadas de edificios, murales, etc.

30 Las técnicas basadas en la modificación química de

337 124

21 FEB 1950



1 la piedra, ya sea por deposición de un material silíceo o  
por reacción de la piedra con un agente que contiene fluo-  
ruro, se han estado deseando seriamente en su forma pre-  
sente de empleo. El cambio químico ocurre en solamente una  
5 capa muy delgada de la piedra, y la protección proporcio-  
na da a la sustancia que queda debajo del especimen sufre de  
atenuación rápidamente. Cuando se deposita sílice o sili-  
cato de calcio sobre la piedra, el depósito está compues-  
to de estas especies en un estado reactivo, y ocurre fácil-  
mente la corrosión del material depositado. Cuando se em-  
10 plean fluoruros, el fluoruro de calcio o el fluosilicato -  
de aluminio se forma primero en la superficie y evita el -  
acceso del resto del reactivo a la piedra que está debajo,  
y la película protectora resultante es tan delgada, que es  
15 traspasada fácilmente. Si se intentan condiciones más drás-  
ticas durante el tratamiento químico, en un esfuerzo para  
incrementar el espesor de la capa de fluoruro, se encuen-  
tran dificultades debidas a la tendencia de la nueva fase  
a dilatar la red cristalina del material original y, de -  
20 tal manera, a crear micro-cráteres, vejigas y escamas.

Cualquier procedimiento para la conservación de -  
las obras artísticas e históricas en piedra, requiere que -  
la protección sea completa y de larga duración, es decir,  
la deterioración debe ser detenida por completo después -  
25 del tratamiento, durante un período de al menos varios -  
años, bajo las condiciones promedio. El tratamiento al que  
se somete la piedra, debe ser tal, que no altere sustan- -  
cialmente la apariencia de la superficie, y el tratamiento  
debe ser aplicable en el campo, bajo las condiciones exte-  
30 riores promedio a los objetos in situ, ya sean grandes o -



337 124

1 pequeños.

Por consiguiente, es un objeto de esta invención proporcionar procedimientos para mejorar la dureza, resistencia y durabilidad del mármol, la piedra calcárea y -  
5 otros tipos de piedra que contienen 10% o más de carbonato de calcio.

Es otro objeto de esta invención proporcionar procedimientos para preservar y reforzar objetos carcomidos, deteriorados y erosionados, y estructuras, compuestos de -  
10 mármol, piedra calcárea y otra piedra que contenga 10% o más de carbonato de calcio.

Es otro objeto de esta invención proporcionar procedimientos para reducir la porosidad del mármol, la piedra calcárea y otra piedra que contiene 10% o más de carbonato de calcio.  
15

Es un objeto más de esta invención proporcionar procedimientos para incrementar la tensidad del mármol, -  
piedra calcárea y otra piedra que contiene 10% o más de -  
carbonato de calcio.

20 Es otro objeto más de esta invención proporcionar procedimientos para reducir la susceptibilidad de las esculturas y otras obras de arte que contienen 10% o más de carbonato de calcio, a corroerse y deteriorarse bajo condiciones normales de exposición y atmósfera.

25 Es todavía otro objeto de esta invención proporcionar procedimientos para la protección de obras de arte en piedra, que contienen por lo menos 10% de carbonato de calcio, deteniendo totalmente la deterioración de la piedra -  
30 durante al menos varios años, bajo las condiciones atmosféricas normales.



337 124

1           Estos y otros objetos serán fácilmente aparentes a partir de la siguiente descripción detallada.

5           De acuerdo con esta invención, se proporciona un procedimiento para preservar los objetos de piedra que tengan por lo menos 10% de carbonato de calcio, que comprende mantener el objeto de piedra en contacto con agua, en un estado de reposo, durante un período suficiente para provocar la recristalización de las partículas de tamaño más pequeño en grandes cristales, en todo el volumen de la piedra, sin cambio significativo en el color, la textura, el volumen ni la apariencia externa de la piedra.

15           Muchas obras de arte en piedra generalmente contienen cantidades significativas de piedra calcárea oolítica o de piedra calcárea travertina, que puede ser dura o blanda. La estructura de la piedra calcárea oolítica generalmente consiste en un centro o núcleo de granos de tamaño moderado, alrededor de los cuales se ha formado una capa de partículas muy finas. La capa más exterior o cubierta de esta capa, ocasionalmente está compuesta de partículas que son ligeramente mayores que las que componen el volumen de una capa. Entre las oolitas individuales, están presentes granos cristalinos de tamaño moderado o grande, que sirven para llenar los intersticios de la estructura. La piedra calcárea travertina está compuesta primariamente de cristales muy pequeños pero bien definidos, de calcita. En el caso de travertina dura, similar al mármol, los cristallitos son bastante grandes, siendo el promedio del tamaño de alrededor de 0,1 a 0,05 mm. La travertina blanda consiste de cristallitos mucho más pequeños, empaçados menos densamente, que tienen un tamaño promedio de partícula de al-

20

25

30

337 124



1           rededor de 0,01 mm. La travertina blanda puede contener me  
nos poros visibles y más pequeños que la travertina dura,  
de manera que la densidad global es mayor para el primero,  
a pesar del empaque menos denso de los cristalititos indivi-  
5           duales.

La presencia de una proporción sustancial de cris-  
talitos muy diminutos en la estructura de una piedra calcá  
rea es responsable, en gran parte, de la deterioración de  
las obras en piedra, bajo las condiciones atmosféricas nor  
10           males. Se ha descubierto, por ejemplo, que la estructura -  
de la piedra calcárea oolítica que ha sido sometida a una  
corriente de agua durante un período de un mes, ha cambia-  
do de tal manera, que el agua ha deslavado aquellas porcio  
nes de la estructura que consistían de las partículas más  
15           pequeñas, dejando detrás una red esquelética de cristales  
mayores. También se ha descubierto que cuando un objeto de  
piedra calcárea se ha puesto en contacto con agua tranqui-  
la durante un período grande, las partículas más pequeñas  
en la piedra calcárea han desaparecido y sus lugares han -  
20           sido ocupados por un número menor de cristales mayores, me  
jor formados y más masivos.

Aunque la recristalización de las partículas peque  
ñas de piedra calcárea a cristales mayores y mejor forma--  
dos puede efectuarse cuando se aplica agua a un objeto de  
25           piedra calcárea y se mantiene en un estado de reposo duran  
te grandes períodos, se ha descubierto que estos períodos  
son demasiado grandes para ser de significado práctico. Se  
ha descubierto, sin embargo, que este procedimiento de re-  
cristalización puede acelerarse si están presentes solutos  
30           en el medio acuoso. Los catalizadores más sobresalientes -



337 124

1 para la recristalización, se ha encontrado que son las so-  
luciones de hidróxido de bario, los aluminatos alcalinos, -  
cualquiera de las sales de bario, las sales de estroncio y  
las sales de calcio. Así, entre los catalizadores preferi-  
5 dos de esta invención, además del hidróxido de bario, se -  
encuentran, por ejemplo, el aluminato de sodio ( $\text{NaAlO}_2$ ), el  
cloruro de bario ( $\text{BaCl}_2$ ), el nitrato de bario ( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ), -  
el tiocianato de bario ( $\text{Ba}(\text{CNS})_2$ ), el hidróxido de estron-  
cio ( $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ), el cloruro de estroncio ( $\text{SrCl}_2$ ), el nitrato  
10 de estroncio ( $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ), el tiocianato de estroncio ( $\text{Sr}(\text{CNS})_2$ ),  
el hidróxido de calcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), el cloruro de calcio  
( $\text{CaCl}_2$ ), el nitrato de calcio ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ), y el tiocianato  
de calcio ( $\text{Ca}(\text{CNS})_2$ ). Menos efectivas, aún cuando de natu-  
raleza catalíticamente diferente, son las soluciones que -  
15 contienen fluoruro, sulfato, fosfato y/o hidroxilo, como -  
iones. Entre los catalizadores menos preferidos, de tal ma-  
nera, están los fluoruros de sodio, de potasio, de amonio  
y de litio, los sulfatos de sodio, de potasio, de amonio y  
de litio el fosfato de sodio, de potasio, de amonio y de -  
20 litio, el fosfato de sodio ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ), los hidróxidos de so-  
dio, de sodio, de potasio, de amonio y de litio. Los iones  
de metal pesado también muestran efectos catalíticos sobre  
la velocidad de la recristalización. Dicho ampliamente, -  
aunque virtualmente cualesquiera sales pueden añadirse al -  
25 agua como catalizador, los solutos antes mencionados se -  
prefieren en el orden nombrado.

Los catalizadores deben añadirse al agua a concen-  
traciones de por lo menos 0,01% en peso. No hay límite su-  
perior en la cantidad de catalizador que puede añadirse, -  
30 excepto por el que dicten las razones económicas. De prefe

337 124<sup>2</sup>



1 rencia, se prefiere añadir los catalizadores en cantidades  
de alrededor de 5 a 10% en peso, con base en el peso de la  
solución de agua.

5 También se ha descubierto que el procedimiento de  
recristalización es auxiliado si está presente, junto con  
el catalizador, un compuesto que se descomponga en solu-  
ción alcalina para liberar amoníaco y dióxido de carbono.-  
Por ejemplo, cuando se añade urea a una solución que con-  
tiene hidróxido de bario, la urea se descompone lentamente  
10 produciendo amoníaco y dióxido de carbono. El dióxido de  
carbono liberado de la urea, reacciona con el hidróxido de  
bario, convirtiéndolo en carbonato de bario insoluble. El  
carbonato de bario se forma a una velocidad lenta y conti-  
nua en todos los poros y canales de la piedra, y sufre des-  
15 arrollo cristalino y recristalización bajo la influencia  
del medio acuoso de la misma manera que cristalizan los  
cristalitos de calcita. Así, los efectos deseables del pro-  
cedimiento de recristalización, mediante este método, son  
suplementados y reforzados a través de la deposición o in-  
20 corporación simultáneas de carbonato de calcio en todo el  
volumen de la piedra. La reacción continúa hasta que todo  
el hidróxido de bario se haya convertido a carbonato de ba-  
rio. El amoníaco producido durante la descomposición, se  
deja escapar hacia la atmósfera.

25 Ocurren reacciones similares con los demás compues-  
tos, tales como ácido parabánico, aloxano, ácido barbitúri-  
co, alantoína, hidantoína, ácido úrico, carbonato de etilo,  
uretano, carbamato de amonio, biureta, semicarbazida, ami-  
da de ácido hidrazino-dicarboxílico, o cianamida. Los agen-  
30 tes catalíticos auxiliares antes mencionados pueden usarse

337 124

21



1 ya sea individualmente o juntos en concentraciones mayores de 0,01% en peso. Se prefiere usar estos compuestos en cantidades que varían de alrededor de 3 a alrededor de 20% en peso, con base en el peso del agua.

5 La velocidad y el grado de este fenómeno de recristalización se cree que es un efecto general característico de la interacción prolongada de los cristallitos más pequeños en la piedra calcárea con una solución acuosa. Parece ser una consecuencia de la inestabilidad termodinámica de estas partículas delgadas que, debido ya sea a esfuerzos, imperfecciones, o superficies de unión altamente curvadas, tienen una energía libre mayor que la característica de los cristales mayores.

15 Generalmente, la recristalización de la calcita en el objeto de piedra calcárea ocurre a una velocidad mayor cuanto mayor sea la adsorción de un soluto sobre la red cristalina de calcita.

20 Al llevar a cabo el procedimiento de esta invención, la piedra calcárea que se va a tratar puede sumergirse en la solución de agua que contiene cualesquiera de los catalizadores mencionados anteriormente, o la superficie de piedra calcárea puede revestirse con una solución acuosa que contiene el catalizador, a fin de llevar a cabo la recristalización deseada. En aquellos casos en que el objeto es demasiado grande para sumergirlo en una solución acuosa, se ha encontrado conveniente aplicar la solución acuosa a la superficie del objeto, rociándola, con brocha, o por medio de un rodillo. Cuando la solución se va a aplicar a la superficie del objeto, se usan humectantes tales como glicerol, otros glicoles, sacarosa, etc., para evitar

337 124 2



1 el secado prematuro de la piedra y para promover el procedi  
miento de recristalización. La superficie exterior del obje  
to tratado con esta solución se rocía periódicamente con -  
5 agua, por ejemplo, una vez por día, de manera que se manten  
ga húmeda la piedra. Este procedimiento se continúa hasta -  
que se efectúe la recristalización. Cuando se emplea un pro  
cedimiento de aspersion, se ha encontrado conveniente tam-  
bién incorporar un agente superficialmente activo convencio  
10 nal en la solución, de manera que se promueva la penetra-  
ción de la solución dentro de la piedra.

Aunque la recristalización deseada puede llevarse a  
cabo puramente a través de la inmersión del objeto que se -  
va a tratar en agua mantenida en estado de reposo, o median  
15 te la aplicación periódica de una aspersion a la superficie  
exterior del objeto que se va a tratar, el tiempo de reac-  
ción necesario para obtener la recristalización deseada es  
inusitadamente largo. Sin embargo, se ha descubierto que -  
incorporando cualquiera de los catalizadores aludidos an--  
tes o sus combinaciones, el procedimiento de recristaliza-  
20 ción se cataliza al grado de que, en muchos casos, la re--  
cristalización y endurecimiento deseados de la piedra se -  
completan en alrededor de un mes. La cantidad de tiempo pa  
ra completar la recristalización de cualquiera objeto dado,  
obviamente dependerá del objeto, del estado de deteriora--  
25 ción, de la composición del objeto mismo, etc.

La recristalización puede observarse mediante exá-  
men microscópico de la superficie expuesta de la piedra, -  
de la sección transversal de la piedra y de una muestra pe  
trográfica hecha de la sección transversal. Por ejemplo, -  
30 especímenes de piedra calcárea se sumergen en soluciones -

337 124



1 que contienen los diversos agentes catalíticos de esta in  
vención durante tiempos controlados y la recristalización  
se observa mediante el exámen microscópico antes menciona-  
do. Por ejemplo, los efectos de disolución se evidencian -  
5 mediante el patrón de carcomido y por el grado de socavado  
de las superficies expuestas. La formación de nuevas espe-  
cies se percibe mediante la modificación de las propieda--  
des ópticas de los granos cristalinos visibles en la sec--  
ción delgada. La alteración de la cohesión y del endureci-  
10 miento de la piedra se determinan mediante mediciones de -  
micro-dureza hechas con un mordedor de diamante Knoop, mon  
tado en un objetivo microscópico con la micro-dureza medi-  
da en numerosos puntos en toda la sección transversal de la  
muestra.

15 Sin que se desee sujetarse a ninguna teoría, se -  
cree que este procedimiento induce y controla la recrista-  
lización de los cristalitos diminutos dentro de la estruc-  
tura de una piedra calcárea de manera que reduce la canti-  
dad de cristalitos diminutos, disminuyendo, de esa manera,  
20 el área interna y disminuyendo la capacidad adsortiva y -  
absortiva de la piedra para los contaminantes decolorado--  
res y que causan la deterioración. El desarrollo de crista  
les grandes en lugar de los más pequeños, tiende a dismi--  
nuir la red interna de canales y capilares inter-partícu--  
25 las, haciendo más lenta, así, la velocidad de penetración  
de los agentes corrosivos y de deslavado de los materiales  
solubilizados. En el procedimiento de desarrollos, tienden  
a formarse uniones entre los cristalitos continuos, y se -  
forma una red tridimensional de cristales parcial y total-  
30 mente fundidos, incrementando de tal manera, grandemente,



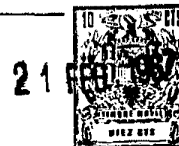
337 124

1        la cohesión y la dureza de la piedra. La recristalización  
ocurre en todo el volumen del objeto, en dondequiera que -  
penetre la solución acuosa, y no produce meramente una al-  
teración superficial de propiedades.

5                La aplicación de este procedimiento permite la res-  
tauración de obras de arte enteras o la restauración selec-  
tiva de una parte de las obras de arte de piedra calcárea.  
Por ejemplo, si se llenan los huecos microscópicos, las -  
grietas y las lagunas, etc., en la piedra, con carbonato -  
10        de calcio finamente pulverizado, ya sea mecánicamente o -  
por precipitación de solución, este nuevo material puede -  
hacerse recristalizar y fundir con la piedra circundante,  
y volverse parte integral de ella. De tal manera, las rotu-  
ras se reparan y los poros se llenan con el material que -  
15        es química y físicamente idéntico al resto de la piedra y,  
por consiguiente, no irrumpe, separa, altera ni corroe la  
piedra durante la vida subsecuente del objeto.

              Estos procedimientos de la invención permiten la -  
incorporación de un fungicida, bactericida y/o insecticida  
20        en la solución de tratamiento, de manera que el fungicida,  
bactericida e insecticida se vuelva una parte permanente -  
integral del objeto de piedra calcárea y ayude, de tal ma-  
nera, a prevenir la deterioración del objeto por medio de  
microorganismos, contaminantes del aire, etc.

25                Además, los procedimientos de esta invención permu-  
ten hacer vaciados y reproducciones de las obras de arte,  
mediante el uso de polvo de piedra calcárea, haciendo que  
el polvo se funda en una piedra sólida, sin adición de nin-  
gún adhesivo, aglutinante o cemento. Adicionalmente, la -  
30        aplicación de este principio permite el aprovechamiento de



337 124

1 grandes cantidades de depósitos relativamente no económi---  
cos de piedra calcárea, en mercancía valiosa, mediante la  
inundación de las canteras con las soluciones de esta in--  
vención, permitiendo de esa manera que se efectúe la re--  
5 cristalización en el depósito de piedra calcárea de la can-  
tera, para producir materiales más valiosos, económicamen-  
te. La adición de catalizadores al agua en reposo empleada  
en el procedimiento, permite que se efectúe el aprovecha--  
miento o mejoramiento en el término de períodos relativa--  
10 mente cortos, mediante lo cual se hace el procedimiento -  
económicamente posible.

Para una comprensión más detallada de la invención  
se debe hacer referencia a los siguientes ejemplos, que se  
destinan a propósitos ilustrativos solamente, ya que las -  
15 modificaciones obvias serán aparentes para quienes sean ex-  
pertos en el arte.

EJEMPLO 1

Varios bloques de especímenes de piedra calcárea -  
con agujeros de 6,35 mm. practicados en ellos, y los agujer-  
20 ros llenos con yeso finamente molido mezclado con carbón -  
vegetal en polvo para impartir un color distintivo al mate-  
rial añadido. Después de un mes de inmersión en una solu--  
ción acuosa que contiene 8% en peso de hidróxido de bario  
y 4% en peso de urea, el polvo de yeso se encuentra que ha  
25 recristalizado y se ha fundido en un sólido que es tan du-  
ro y coherente como el resto de la piedra original, la pie-  
dra original habiéndose vuelto más dura, más fuerte y me--  
nos porosa que antes del tratamiento. El polvo de yeso añ-  
dido está unido directamente a la piedra circundante, así  
30 como a sí mismo. Medida en una escala de dureza Mohs, la -



337 124

21

1 travertina blanda, friable, se encuentra que ha incrementa  
do su dureza lo suficiente para elevar su dureza de la es-  
cala de 2 a 4. Estos cambios en el especimen no están aso-  
ciados con ninguna modificación apreciable en la aparien--  
5 cia bruta de la piedra, el color y la textura permanecen -  
sustancialmente como antes del tratamiento. No hay eviden-  
cia de ninguna tendencia a incremento de volumen, forma- -  
ción de costra, producción de grietas o fisuras, ni otras  
alteraciones en la piedra.

10

EJEMPLO 2

Se trata una piedra con una solución que contiene  
25 partes en peso de hidróxido de bario, 25 partes en peso  
de urea, 50 partes en peso de glicerina y 50 partes en pe-  
so de agua. La solución se aplica por medio de una brocha,  
15 y la piedra se mantiene húmeda rociándola con agua una vez  
por día durante un mes. Se analiza la piedra al final de -  
ese tiempo, y se encuentra que se ha efectuado la recrista  
lización deseada en toda la piedra.

20

EJEMPLO 3

Se sumerge una piedra calcárea en una solución que  
contiene 5% de hidróxido de estroncio y 6% en peso de áci-  
do parabánico. Se deja reposar la piedra en este medio du-  
rante un mes, después de lo cual se separa, se enjuaga con  
agua y se deja secar. Se analiza la piedra y se encuentra  
25 que se ha efectuado la recristalización deseada, en toda -  
la piedra.

25

EJEMPLO 4

30

Se sumerje una piedra calcárea en una solución que  
contiene 10% en peso de cloruro de calcio y 5% en peso de  
aloxano y se deja reposar en ese medio durante un mes. A -

337 124

21



1 continuación se separa, se enjuaga con agua y se deja se--  
car. Por análisis, se encuentra que se ha efectuado la re-  
cristalización deseada, en toda la piedra.

EJEMPLO 5

5 Se rocía una piedra con una solución que contiene  
25% en peso de nitrato de estroncio, 25 partes en peso de  
ácido barbitúrico, 50 partes en peso de etilenglicol y 50  
partes en peso de agua. Se mantiene húmeda la piedra ro--  
ciándola con agua una vez por día durante un mes. Al final  
10 de ese período, se analiza la piedra y se encuentra que -  
se ha efectuado la recristalización deseada en toda la pie-  
dra.

EJEMPLO 6

15 Se reviste una piedra con rodillo, con una solución  
que contiene 25 partes en peso de hidróxido de bario, 25 -  
partes en peso de alantoína, 50 partes en peso de etilen--  
glicol y 50 partes en peso de agua. Se mantiene húmeda la  
piedra rociándola con agua una vez por día, durante un mes.  
Al final de ese período, se analiza la piedra y se encuen-  
20 tra que se ha efectuado la recristalización en toda la pie-  
dra.

EJEMPLO 7

25 Se sumerge completamente una piedra calcárea en -  
una solución que contiene 10% de aluminato de potasio. Se  
deja reposar la piedra en este medio durante un mes. Al fi-  
nal de ese período, se saca, se enjuaga con agua y se deja  
secar. Por análisis, se encuentra que la recristalización  
deseada se ha efectuado en toda la piedra.

EJEMPLO 8

30 Se sumerge completamente una piedra calcárea en -

337124



1 una solución que contiene 8% de aluminato de sodio en peso  
y 4% de biureta en peso. Se deja reposar la piedra en este  
medio durante un mes. A continuación se separa, se enjuaga  
con agua y se deja secar. Por análisis se encuentra que se  
5 ha efectuado la recristalización deseada.

En todos los ejemplos anteriores, el incremento en  
la durabilidad de la piedra se prueba mediante una erosión  
acelerada que consiste en dirigir una corriente de agua so  
bre la superficie de la piedra, en forma continua, durante  
10 un mes y medir la profundidad de la erosión mediante un mi  
croscopio con micrómetro. En todos los casos, la piedra tra  
tada muestra entre 1/50 y 1/200 de la erosión de un especi  
men de control no tratado.

Habiendo proporcionado así una descripción escrita  
15 de la invención, debe entenderse que las reivindicaciones  
anexas definen su alcance.

- REIVINDICACIONES -

1. Un procedimiento para reforzar piedra que contie  
ne por lo menos 10% de carbonato de calcio, que comprende  
20 mantener la piedra en contacto con agua, en estado de repo  
so, durante un período suficiente para provocar la recris  
talización de las partículas de tamaño más pequeño, en cris  
tales mayores, en todo el volumen de la piedra, sin cambio  
significativo en la textura, volumen o apariencia externa  
25 de la piedra.

2. Un procedimiento de conformidad con la reivindi  
cación 1, en el cual se preservan y se refuerzan las obras  
de arte de piedra, sumergiendo o revistiendo el objeto ar  
tístico con la solución acuosa de la reivindicación 1.

30 3. Un procedimiento de conformidad con la reivindi



337 124

1 cación 1, en el cual se añade por lo menos 0,01% en peso -  
de catalizador a la solución.

4. Un procedimiento de conformidad con la reivindi-  
cación 3, en el cual se añade a la solución por lo menos  
5 0,01% de un catalizador auxiliar capaz de liberar amoníaco  
y dióxido de carbono en solución alcalina.

5. Un procedimiento de conformidad con la reivindi-  
cación 3, en el cual se añaden los catalizadores en canti-  
dades de entre 5 y 10% de la solución, y se seleccionan -  
10 del grupo que consiste de hidróxido de bario, aluminatos -  
alcalinos, sales de bario, sales de estroncio, sales de -  
calcio y fluoruros de metal alcalino, sulfatos, fosfatos e  
hidróxidos de metal alcalino.

6. Un procedimiento de conformidad con la reivindi-  
15 cación 4, en el cual los agentes catalíticos auxiliares se  
añaden en cantidades que varían de alrededor de 3 a alrede-  
dor de 20% en peso y se seleccionan del grupo que consiste  
de urea, ácido parabánico, aloxano, ácido barbitúrico, -  
alantoína, hidantoína, ácido úrico, carbonato de etilo, ure-  
20 tano, carbamato de amonio, biureta, semicarbazida, amida y  
cianamida de ácido dicarboxílico de hidrazina.

7. Un procedimiento de conformidad con las reivin-  
dicaciones 1, 3 y 4 para reforzar una obra de arte que con-  
tiene por lo menos 10% de carbonato de calcio, que compren-  
25 de sumergir la obra de arte en una solución acuosa que con-  
tiene un agente catalítico y un agente catalítico auxiliar.

8. Un procedimiento de conformidad con las reivin-  
dicaciones 1, 3, 4 y 7, que comprende reforzar y reparar -  
una obra de arte aplicando una solución acuosa que contie-  
30 ne un agente catalítico, un agente catalítico auxiliar y -

337 124



1 un humectante al objeto artístico, y mantener el objeto en  
un estado de reposo húmedo durante un período suficiente -  
para llevar a cabo la recristalización del carbonato de -  
calcio en el objeto artístico.

5 9. Un procedimiento de conformidad con la reivindi-  
cación 1, para aprovechar depósitos de piedra calcárea de  
baja calidad, que comprende poner en contacto la piedra cal-  
cárea en una cantera, con una solución acuosa en reposo -  
que contiene un agente catalítico durante un período sufi-  
10 ciente para provocar la recristalización de las partículas  
de tamaño más pequeño, en cristales mayores, en todo el vo-  
lumen de la piedra calcárea.

15 10. Se reivindica por último como objeto sobre el  
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita :  
"UN PROCEDIMIENTO PARA REFORZAR PIEDRA".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la  
presente Memoria descriptiva que consta de veintisiete pá-  
ginas mecanografiadas.

20 Madrid, 21 de Febrero 1.967

BERNARDO UNGRIA

p.p.

25

30