



Alcoxisilanos glicosilados-quitosano, en la conservación de materiales constructivos silíceos y calcáreos de bienes inmuebles históricos

Ileana E. Bravo Flores, Miguel Ángel Meléndez Zamudio, Esmeralda Martínez Piñeiro, Paola Denisse Falcón Torres, Gilberto Álvarez Guzmán, José Antonio Guerra Contreras, Eulalia Ramírez Oliva, José Antonio Villegas Gasca, J. Merced Martínez Rosales y Jorge Armando Cervantes Jáuregui*.

Departamento de Química, División de Ciencias naturales y Exactas, campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato. Noria Alta S/N, CP 36050). Guanajuato, Gto,

México. ie.bravoflores@ugto.mx, *jauregi@ugto.mx

RESUMEN

En este estudio, se han sintetizado híbridos alcoxisilanos-quitosano, empleando como silanos el THEOS (tetrakis(2-hidroxietoxi)silano) y del MeTHEOS (tris(3-hidroxietoxi)metil silano). Se propone el uso de estos compuestos en el campo de la conservación de materiales pétreos constructivos de naturaleza silícea y calcárea de edificaciones arquitectónicas y arqueológicas de importancia histórica patrimonial. Una característica de esta propuesta es el empleo de agua como vehículo de aplicación, así como resolver el problema de la interacción entre alcoxisilanos y materiales calcáreos.

Palabras clave: alcoxisilano, quitosano, conservación arquitectónica, THEOS

ABSTRACT

In the search of other silicon derivatives with potential use in stone conservation, we suggest the use of tetrakis(2-hydroxyethyl) silane (THEOS) and tris(2-hydroxyethyl) methyl silane (MeTHEOS) as water soluble precursors. Additionally, it is already known THEOS is compatible with different natural polysaccharides as chitosan and the same behavior has been observed for MeTHEOS. The hybrids obtained are used as consolidants and

hydrophobic formulations as water soluble silanes in the conservation of historical building materials siliceous and calcareous. Having in mind the required evaluation, several chemical and physical analysis have been performed in order to assessing the effectiveness and compatibility of the suggested hybrids on carbonate and silicate substrates.

Key words: alkoxy silanes, chitosan, architectural conservation, THEOS

INTRODUCCIÓN

Las edificaciones patrimoniales sufren de deterioro a través del tiempo provocado entre otros factores por la meteorización, que es el deterioro de materiales sólidos a causa de agentes químicos, físicos o biológicos (Zárraga, Cervantes et al, 2006). Con la finalidad de conservar estas edificaciones, se consolidan, devolviendo la firmeza y solidez al material constructivo. Los alcoxisilanos son considerados una buena opción para la preparación de formulaciones tanto consolidantes como hidrofugantes (Wheeler, 2005). Sin embargo, presentan varias desventajas como lo es su baja o nula solubilidad en agua. En este proyecto, se ha considerado por primera vez el uso del THEOS (Tetrakis(2-



hidroxietoxi) silano) y del MeTHEOS (Tris(3-hidroxietoxi) metil silano) para esta aplicación considerando su alta solubilidad en agua y a su vez, que es altamente compatible con polisacáridos, entre ellos el quitosano. El THEOS ha encontrado usos en tiempos recientes en varias áreas. Por sólo citar algunas, en la síntesis de sílice mesoporosa o jerárquicamente organizada, (Hartmann, Brandhuber and Hüsing, 2007, Postnova, Chenc and Shchipunov, 2019, Hüsing and Hartmann, 2009), así como la biomineralización de la sílice con polisacáridos, proteínas, virus, entre otros y su subsecuente uso en el área de separación de compuestos (Hartmann, 2009).

El quitosano, es biodegradable, no presenta toxicidad es biocompatible y posee buena capacidad de formación de película (Wang and Zhang, 2006), mejora la permeación, la muco-adhesividad con actividad antioxidante, antimicrobiana (Aranaz, Harris and Heras, 2010). Así mismo, posee fluorescencia intrínseca baja (Huang, Liu et al., 2013) así como otras propiedades que conjugadas con la excelente compatibilidad (debida a sus 3 grupos funcionales por unidad), le confieren aplicación en diversos campos, tales como biomedicina, farmacéutica, biotecnológica, industria alimentaria (Aranaz, Harris y Heras, 2010).

Considerando lo anterior, se propone que estudiar el sistema THEOS-quitosano y MeTHEOS-quitosano en el campo de la conservación arquitectónica y arqueológica. Existe el antecedente en la literatura de un estudio realizado por Shchipunov y su grupo (Shchipunov, Karpenko and Krekoten, 2004, Shchipunov and Kerpenko, 2005) del sistema referido THEOS-quitosano, sistema que ha requerido en el presente estudio, de una profunda investigación resaltando el estudio de la interacción silano-macromolécula, así como una detallada caracterización físico-química y con ello potenciar su aplicación en el campo de la conservación de materiales pétreos

patrimoniales, por lo que se hace un recuento de las actividades realizadas en este nuevo enfoque de la investigación que ha tomado el cuerpo académico de química y tecnología de silicio en el tema de la conservación de materiales arquitectónicos y arqueológicos patrimoniales.

METODOLOGÍA

El desarrollo experimental de este estudio ha requerido del empleo de métodos de análisis muy variados, tanto en la caracterización de los materiales precursores como de los híbridos obtenidos y desde luego en la evaluación del desempeño de las formulaciones aplicadas a los materiales a conservar. En términos generales, se describe a continuación los distintos procedimientos experimentales. La síntesis de los precursores de las formulaciones consolidante e hidrofugante THEOS y MeTHEOS a partir del intercambio de cuatro y tres grupos etoxi, respectivamente por etilenglicol, se ha realizado mediante la reacción de transesterificación directa (TD) (Mehrotra and Narain, 1967) empleando como alcoxisilanos de partida TEOS y MTEOS. La caracterización de estos derivados se ha efectuado principalmente FTIR y RMN de ^{29}Si , ^1H y ^{13}C empleando DMSO como disolvente. El quitosano se ha obtenido por desacetilación de la quitina de cáscara de camarón (López, J. Rivas et al., 2010), determinando el grado de desacetilación (Ramirez, Delgado and Andrade, 2016, Baxter, Dillon and Taylor, 1992). La síntesis de los híbridos silano-quitosano se realizó mediante la reacción de disoluciones acuosas de quitosano con el silano correspondiente en distintas proporciones realizando su caracterización por RMN de ^{29}Si y ^{13}C en estado sólido, así como por FTIR. De igual manera, se estudió la estabilidad térmica mediante de películas análisis por DTG/DTA. Respecto al estudio de la interacción silano-quitosano se recurrió al estudio cinético de la incorporación del THEOS y MeTHEOS a la matriz de quitosano a través de un experimento de RMN empleando la secuencia de pulsos



DOSY. Así mismo, de manera complementaria se efectuó un estudio por RMN de ^{13}C en estado sólido.

La aplicación de las formulaciones consolidante e hidrofugante se ha realizado en muestras de materiales silíceos provenientes de tres monumentos de la ciudad de Guanajuato: Basílica Colegiata de Nuestra Señora de Guanajuato, Oratorio de San Felipe Neri y monumento al General Sostenes Rocha. Las muestras de material calcáreo, identificadas como caliche, fueron tomadas del sitio arqueológico “Cerro de Los Remedios” ubicado en Comonfort, Guanajuato. El método de impregnación se ha efectuado por brocheo a saturación en una sola cara de la piedra. La eficiencia de los tratamientos se ha evaluado a partir de determinaciones de dureza (consolidación) y por mediciones de ángulo de contacto estático en diferentes disolventes (agua, formamida y diyodometano). El cálculo de la energía libre de hidrofobicidad se realizó por el método de Owens. La caracterización morfológica de las películas depositadas en los sustratos de realizo por SEM y SEM-EDS. Las propiedades de textura de los materiales pétreos tratados se determinaron por fisisorción de nitrógeno y por el método BET. Estudios preliminares de la distribución y penetración del consolidante y depósito del hidrofugante se han realizado por emisión de fluorescencia.

RESULTADOS

Los resultados obtenidos al momento se pueden resumir de la siguiente manera: Se ha realizado la síntesis exitosa de los alcoxilanos glicosilados considerados precursores THEOS (R=92%) y MeTHEOS (R=97%) por transesterificación directa (TD) y como nueva alternativa usando el catalizador de Piers Rubinstajn (PR), demostrando que

la síntesis utilizando el catalizador PR permite reducir temperatura y tiempo de reacción. Con el fin de optimizar el tiempo de la reacción de síntesis de THEOS por TD, se realizó un estudio de seguimiento por RMN de ^{29}Si .

Se ha logrado la extracción y caracterización de quitosano siguiendo la metodología propuesta por López y colaboradores (López, Rivas et al., 2010) con un rendimiento del 34%, así como la determinación de su grado de desacetilación (DA) por FTIR de películas obtenidas obteniendo valores variables de dicho grado entre 66 y 85%.

Los silanos usados como precursores, así como los híbridos silano-quitosano se han caracterizado espectroscópicamente. Considerando que un aspecto central es la profundización sobre el estudio de la interacción silano-quitosano, se realizó un estudio de RMN (CPMAS) de sólidos de ^{13}C para demostrar dicha interacción, por el cual se tiene la primera evidencia de que ocurre formando un enlace Si-O-C a través del oxígeno unido al carbono 6 de la molécula del quitosano, y a partir de este estudio se ha propuesto un mecanismo que pretende explicar la interacción observada (Bravo-Flores, Meléndez-Zamudio, Cervantes et al., 2021).

Con el fin de reforzar lo anterior, se efectuó un estudio inicial por RMN de ^1H empleando la secuencia de pulsos DOSY, en la que se confirma que el material obtenido (silano-quitosano) es un híbrido, el cual sufre un proceso de gelificación conforme pasa el tiempo. Por otro lado, a los híbridos obtenidos, tanto de la formulación para ser aplicada como consolidante y la que corresponde al hidrofugante, se le realizaron pruebas para determinar su estabilidad térmica, observando que a partir de 350 °C comienza su degradación. Esta información es importante por el gran margen de estabilidad térmica que



presentan en función de la aplicación que se pretende en el campo de la conservación de materiales.

Se ha aplicado la formulación hidrofugante (MeTHEOS-quitosano) y consolidante (THEOS-quitosano) a materiales pétreos, de muestras tanto silíceas como calcáreas, siendo estos materiales provenientes de monumentos arquitectónicos y de un sitio arqueológico, como se ha descrito en la metodología. Las formulaciones híbridas fueron preparadas tanto con quitosano comercial como con quitosano extraído de cáscara de camarón empleando distintas relaciones de concentración silano-quitosano a fin de estudiar su efecto tomando en cuenta, el grado de desacetilación del quitosano.

Se han realizado estudios por SEM y SEM-EDS observando modificaciones interesantes en la morfología de los materiales tratados con respecto a los deteriorados, así como la formación de película superficial homogénea en el caso de la formulación hidrofugante. De la misma manera, se evaluó la eficiencia de los tratamientos de consolidación y tratamiento hidrofóbico mediante pruebas físicas tales como la dureza Shore y la determinación del ángulo de contacto estático y dinámico (Meléndez-Zamudio, Bravo-Flores, Cervantes et al., 2021).

Para la evaluación de las propiedades consolidantes, el incremento en la dureza de los materiales pétreos consolidados, se estimó que va desde el 15% para el caso de quitosano comercial y 10% en el caso de quitosano extraído. En el caso de las propiedades hidrofugantes a partir de la medición del ángulo de contacto estático mostraron en agua un valor, en todos los casos, mayor a 90°. Se efectuaron determinaciones en otros medios (diyodometano y formamida) a fin de calcular la energía libre superficial y de esta manera conocer el grado de hidrofobicidad logrado por el tratamiento

(Meléndez-Zamudio, Bravo-Flores, Cervantes, et al., 2021). Con los resultados del tratamiento estadístico, ha sido interesante observar que el grado de desacetilación del quitosano, pareciese no tener un efecto importante en el carácter hidrofóbico obtenido en el material, sin embargo, incorporarlo a la formulación en porcentajes altos contribuirá seguramente a una mayor actividad antimicrobiana y un mayor aumento de dureza con respecto al material original, lo cual se busca lograr con las formulaciones. Considerando la fluorescencia intrínseca que posee el quitosano, se han realizado estudios preliminares con el propósito de conocer si es posible a partir de la emisión de fluorescencia, evaluar el grado de penetración y dispersión de los consolidantes e hidrofugantes, obteniendo al momento resultados prometedores.

CONCLUSIONES

En esta etapa del proyecto, se optimizó la síntesis de las formulaciones silano-quitosano a fin de encontrar la mejor relación tomando además en consideración el grado de desacetilación del quitosano. Un aspecto muy importante lo ha sido la elucidación de la interacción silano-quitosano, que se ha realizado mediante experimentos por RMN a partir de la secuencia de pulsos DOSY y RMN de ^{13}C en estado sólido. Se ha profundizado en el estudio de la aplicación de las formulaciones a materiales silíceos y calcáreos con resultados potencialmente importantes y se considera que un método de evaluar la eficiencia de los tratamientos (penetración y dispersión) puede ser a partir de la emisión de fluorescencia intrínsecas del quitosano, que no se ve modificada en el híbrido silano-quitosano aplicado. Se continúa con las pruebas de aplicación en materiales silíceos y calcáreos valorando sus propiedades



mecánicas, específicamente la prueba del disco brasileño, que por norma ASTM permite conocer el grado de consolidación y con ello evaluar de mejor manera la eficiencia del tratamiento de consolidación. Dicha eficiencia se ha empezado a evaluar mediante pruebas en cámara de intemperismo acelerado. Será muy interesante así mismo, realizar estudios de la actividad antimicrobiana del material híbrido en función de la presencia del quitosano. Se encuentran en desarrollo otras pruebas que son esenciales para evaluar el desempeño de las formulaciones, tales como el efecto de las sales (eflorescencia), los estudios colorimétricos que permitan valorar que los tratamientos no afecten la apariencia natural de los materiales tratados. Sin duda que uno de los importantes aportes es demostrar, como se ha establecido originalmente, que las formulaciones desarrolladas teniendo como medio de aplicación el agua, son viables de ser aplicadas tanto en materiales silíceos y a la vez resolver el problema de la compatibilidad con los calcáreos.

AGRADECIMIENTOS

Ileana Bravo Flores, Esmeralda Martínez Piñeiro y Paola Denisse Falcón Torres, agradecen al CONACYT por la beca otorgada. Igualmente, a CONACYT, proyecto 284510, apoyado por el Fondo Sectorial de Investigación para la Educación, así mismo, a la Universidad de Guanajuato. Se agradece también el apoyo del Laboratorio Nacional de Caracterización de Propiedades Físicoquímicas y Estructura Molecular UG-CONACYT, de la misma manera al Laboratorio de Química Instrumental. Q. Fernando de Jesús Amézquita López.

REFERENCIAS

- Aranaz, I., Harris, R., Heras, A. *Current Organic Chemistry*. 2010. 14, 308-330
- Baxter, A., Dillon, K. and Taylor, D. A. *International Journal of Biological Macromolecules*. 1992. 14(3), 166-169
- Bravo-Flores, I.; Meléndez-Zamudio, M.; Guerra-Contreras, A.; Ramírez-Oliva, E.; Álvarez-Guzmán, G.; Zárraga-Núñez, R.;
- Villegas, A.; Cervantes, J. Revisiting the system silanes-polysaccharides: The case THEOS-chitosan and MeTHEOS-chitosan. *Macromolecules Rapid Communications*. 2021. 42(2000612): 1-8. [doi:10.1002/marc.202000612](https://doi.org/10.1002/marc.202000612)
- Hartmann, S., D. Brandhuber, D., Hüsing, N. *Accounts of Chemical Research*. 2007. 40(9), 885-894
- Hartmann, S., *Hierarchically Organized (Hybrid) Silica Monoliths for the Application as Stationary Phases in HPLC*. 2009.
- Huang, H, Liu, F., Chen, Q., Zhao, B., Liao, Y., Long, Y., Zeng, Y. and Xia, X. *Biosensors and Bioelectronics*. 2013. 42, 539-544
- Hüsing, N., Hartmann, S. *Inorganic-Organic Hybrid Porous Materials. Inorganic-Organic Hybrid Porous Materials*. 2009. Springer, Boston, MA. 193-227
- Kamino, B. A., Szawiola, A.M., Plita, T. and Bender, T.P. *Canadian Journal of Chemistry*. 2019. 97(5), 378-386
- Liu, L., Gill, S.K., Gao, Y., Hope-Weeks, K. and Cheng, H. *Forensic Science International*. 2008. 176, 163-172
- López, A., Rivas, J., Loaiza, M. y Sabino, M. *Revista de la Facultad de Ingeniería UCV*. 2010, 25(2) 133-143
- Mehrotra, R.C. and Narain, R. P. *Indian Journal of Chemistry*. 1967. 5(9), 444-8
-] Meléndez-Zamudio, M, Bravo-Flores, I, Ramírez-Oliva, E., Guerra-Contreras, A., Álvarez-Guzmán, G., Zárraga-Núñez, R., Villegas, A., Martínez-



- Rosales, M. and Cervantes, J. 2021. *Molecules* 26, 938.
[doi:10.3390/molecules26040938](https://doi.org/10.3390/molecules26040938)
- Postnova, I.V., Chenc, L.J. and Shchipunov, Y.A. *Colloid Journal*. 2019. 81(2), 158-164
- Ramirez, C.A., Delgado, E. and Andrade A. *Journal CIM*. 2016, 4(1), 769-776
- Shchipunov, Y.A. and Karpenko, T. Y. Karpenko. *Langmuir*. 2004. 20(10), 3882-3887
- Shchipunov, Y.A., Kerpenko, T. Y. Babukina, Y. V., Burtseva, T. and Zvyagintseva, N. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*. 2004. 58(1), 25-38
- Shchipunov Y.A., Karpenko, T.Y. and Krekoten A.V. *Composite Interfaces*. 2005. 11(8-9), 587-607.
- Wang, G.H. and Zhang, L. M. *J. Phys. Chem*. 2006. 110(49) 24864-24868.
- Wheeler, G. *Alkoxysilanes and the Consolidation of Stone; The Getty Conservation Institute: Los Angeles, CA, USA, 2005.*
- Zárraga-Núñez, R., Cervantes, J., Álvarez-Gasca, D.E., Reyes-Zamudio, V. y Salazar-Hernández, M. C. *Acta Universitaria de la Universidad de Guanajuato*. 2006. 16(2), 38-50.