



ESTRATEGIAS DE CONSOLIDACIÓN DE MATERIALES SILÍCEOS Y CALCÁREOS UTILIZANDO DERIVADOS DE ALCÓXIDOS DE SILICIO

Luisa Mariana Rodríguez-García¹, Jorge Cervantes², Antonio Guerra-Contreras^{2*}

¹Licenciatura en Ingeniería Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato, Guanajuato, Gto. 36050.

²Departamento de Química, Cuerpo Académico de Química y Tecnología de Silicio, División de Ciencias Naturales y Exactas, campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato, Guanajuato, Gto. 36050.

* Autor de correspondencia: ja.guerra@ugto.mx

Resumen

Desde la antigüedad, se han desarrollado muchos consolidantes para materiales pétreos, incluidos los alcoxisilanos siendo el tetraetoxisilano (TEOS) uno de los más utilizados debido a que presenta una gran cantidad de ventajas. Sin embargo, el gel de sílice formado por la hidrólisis de TEOS en algunos casos se agrieta fácilmente durante la etapa de secado ocasionando inconvenientes en los procesos de consolidación. Como resultado, existen diversos estudios en la literatura sobre la modificación de TEOS a manera de obtener formulaciones que resuelvan las principales problemáticas. En esta publicación se darán detalles acerca de algunos avances recientes de derivados de alcoxisilanos y su aplicación como consolidantes de materiales silíceos y calcáreos.

Palabras Clave: Alcoxisilanos, consolidantes, materiales pétreos

Abstract

Since ancient times, many consolidants have been developed for stone materials, including alkoxy silanes. Tetraethoxysilane (TEOS) is one of the most used because it has many advantages. However, the silica gel formed by the hydrolysis of TEOS in some cases tends to crack during the drying stage, causing inconveniences in the consolidation processes. As a result, several studies have been proposed in the literature on TEOS modification to obtain formulations that solve the main problems. This publication will detail the recent advances of alkoxy silane derivatives and their application as consolidants of siliceous and calcareous materials.

Keywords: Alkoxy silanes, consolidants, stone materials



1. INTRODUCCIÓN

Las edificaciones patrimoniales sufren de deterioro con el paso de los años. Los deterioros pueden deberse a contaminación, condiciones ambientales, incuria humana o el mismo paso del tiempo provoca desgaste en el material de los patrimonios. Los inmuebles patrimoniales están expuestos a la meteorización, que ocasiona el deterioro en los materiales sólidos que los constituyen y que tienen que ver con agentes químicos, físicos y/o biológicos (Figura 1) [Bravo-Flores, 2020].

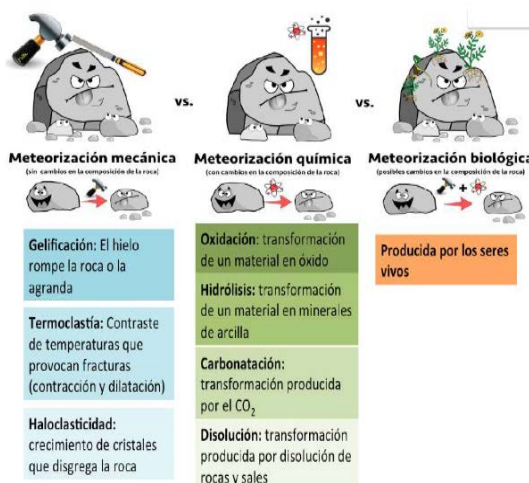


Figura 1. Tipos de meteorización ejemplificados. Imagen tomada de Bravo-Flores, 2020.

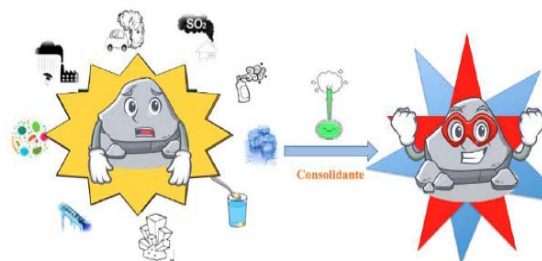
Existen principalmente dos procesos de alteración en los materiales constructivos de las edificaciones de carácter histórico:

- *Natural:* deterioro causado por la naturaleza del mismo material constructivo.
- *Artificiales y/o antropogénicos:* deterioro causado por el ambiente urbano.

Estas alteraciones, ya sean naturales o artificiales, provocan un daño irreversible en las edificaciones, y aquellas con valor histórico y de gran simbolismo para la memoria de los pueblos no son la excepción. No obstante, procesos de conservación dinámicos como lo son la consolidación o la hidrofugación han permitido preservar un sinnúmero de bienes patrimoniales, a partir del conocimiento de la naturaleza del material a tratar. Si bien no son tratamientos mágicos, ayudan a conservar en mejor estado parte importante del patrimonio edificado y con ello contribuir a conservar la memoria histórica.

¿Qué es la consolidación?

La consolidación de acuerdo con el Instituto Getty es un tratamiento dinámico de conservación para materiales pétreos. Este tratamiento consiste básicamente en aplicar un fluido de baja viscosidad que debe de penetrar a la parte deteriorada de la roca para brindarle una mayor cohesión y fortaleza que la proteja de alteraciones ambientales como la humedad y contaminación urbana (Figura 2) [Price y



col., 2010].

Figura 2. Consolidación ejemplificada. Imagen tomada de Bravo-Flores, 2020.

En general, con los tratamientos de consolidación se pretende:



- Restituir la cohesión mecánica superficial perdida.
- Penetración del compuesto químico al interior de la roca.
- Adhesión entre la zona alterada y la sana de la piedra.
- Evitar películas gruesas superficiales.

También se evita poner en riesgo las características naturales del material a tratar, ya que esto implicaría empeorar el estado de la roca y no cumplir con el propósito del tratamiento de conservación. El material debe ser duradero, no modificar a la vista del ojo humano la estética original del material, fácil de aplicar, no tóxico, removible y compatible con la naturaleza del material, evitar causar nuevos problemas, estable al medio. El proceso debe frenar el desgaste en la superficie del mineral a fin de protegerlo de mayor degradación. Los hidrofugantes deben cumplir con mismos requisitos y, además, al tener la función de proteger la superficie del acceso del agua, considerada el principal agente de deterioro, la superficie del material no debe de estar completamente bloqueada sino mantener cierta porosidad superficial que permita “respirar” al material.

Es importante mencionar que no existe un consolidante o hidrofugante universal aplicable a cualquier tipo de roca. Los materiales con los que están construidos las edificaciones son muy variables en su constitución y naturaleza, muchas veces muy compleja, y cada uno presenta características diferentes, tanto químicas como físicas, y el tratamiento debe adaptarse a cada una de ellas para asegurar que el tratamiento de conservación cumpla con los propósitos. Para ello, se debe

buscar el consolidante o hidrofugante que mejor se ajuste a las características del material a tratar. Con respecto a los consolidantes, en la Tabla 1, se muestran algunos de los tipos principales que existen y sus principales características, así como las ventajas y desventajas que presentan.

Tabla 1. Tipos de Consolidantes

	Materiales inorgánicos	Polímeros orgánicos sintéticos	Ceras	Alcoxisilanos
Ventajas	Forma una nueva fase similar en composición a la de la piedra	El polímero se deposita en huecos y poros o se aplican moléculas orgánicas monoméricas y se polimerizan dentro del poro/hueco	Protección y repelencia al agua Incrementan resistencia de la piedra	Alcóxidos de silicio Hasta ahora los mejores consolidantes Resistente a la oxidación y radiación ultravioleta
Desventajas	Generan cambios cromáticos en la piedra y aparecen sales	Se degradan por oxígeno y radiación ultravioleta	Necesita altas temperaturas	No tienen compatibilidad con piedras carbonatadas.

Los alcoxisilanos

Los alcoxisilanos son una familia de sustancias monoméricas de baja viscosidad que reaccionan con agua en presencia de un catalizador y forman un gel de sílice ($[\text{Si-O}]_n$). Los consolidantes con base en alcoxisilanos reaccionan con agua y humedad presente en el interior de la piedra y de la atmósfera, depositando un gel de dióxido de silicio hidratado dentro o en la superficie de la piedra. Este gel de sílice amorfo reemplaza el aglutinante perdido, devolviendo la cohesión perdida y beneficiando la resistencia mecánica [Bravo-Flores, 2020], es decir, se basa en un proceso sol-gel que ocurre al interior de la piedra (en el caso del consolidante) como en la superficie (en el caso del hidrofugante).

El uso de alcoxisilanos para la consolidación se ha convertido en una práctica común los últimos 40 años. Como se ha dicho, los consolidantes comerciales



con base en alcoxisilano como el tetraetoxisilano (TEOS) son fluidos de baja viscosidad que penetran profundamente en los poros de la roca [Zárraga y col., 2010]. Sin embargo, a pesar de que existe un gran número de alcoxidos de silicio en la literatura, básicamente cuatro de ellos son los más utilizados en la preparación de formulaciones para la conservación y se consideran consolidantes e hidrofugantes tradicionales:

- TEOS: tetraetoxisilano
- TMOS: tetrametoxisilano
- MeTEOS: metiltrietoxisilano
- MeTMOS: metiltrimetoxisilano

Los dos primeros son sintetizados a partir de tetracloruro de silicio (SiCl_4) mientras que los dos últimos se obtienen a partir de metiltriclorosilano (CH_3SiCl_3), en soluciones que pueden incluir agua, etanol u otros disolventes orgánicos [Wheeler, 2005].

Los alcoxisilanos a pesar de ser base de consolidantes e hidrofugantes altamente efectivos en materiales silíceos, presentan algunas desventajas. El principal inconveniente es el agrietamiento que se da durante el proceso debido a la presión capilar y la diferencia del tamaño entre los poros del consolidante y el material pétreo. Otra desventaja muy común es su incompatibilidad con los materiales calcáreos. En este sentido, se ha llevado a cabo una investigación bibliográfica acerca de algunas de las nuevas estrategias que permiten dar solución a los inconvenientes más comunes durante los procesos de conservación empleando estas formulaciones o derivadas de ellas tanto en

edificaciones del tipo silíceo como aquellos de base calcárea.

2. MATERIALES SILÍCEOS

La sílice es el nombre dado a un grupo de minerales compuestos de silicio y oxígeno, los dos elementos más abundantes en la corteza terrestre. La forma más frecuente de presentación es en forma cristalina (principalmente cuarzo), y más raramente en estado amorfo (tierra de diatomeas) [Tognonvi y col., 2012]. Una gran cantidad de monumentos arquitectónicos están contruidos con materiales silíceos, que además del cuarzo, tienen en composición en mayor o menor concentración, feldspatos y silicatos, que son las fases mineralógicas susceptibles a la degradación y es bien sabido que dichas fases sufren deterioro principalmente por meteorización biológica y química, y su alteración es mayormente artificial [Gaylarde, 2004].

Debido a su composición, los materiales silíceos interaccionan normalmente bien a consolidantes e hidrofugantes basados en TEOS y MeTEOS, ya que éstos, como resultado de su hidrólisis tienen en su estructura sílice que les hace compatibles con los materiales constructivos de este tipo. Como se ha indicado antes, los procesos de conservación (consolidación e hidrofugación) utilizando TEOS o MeTEOS se lleva a cabo mediante el llamado proceso sol-gel, que consta de 6 etapas: hidrólisis, condensación, gelificación, curado, secado y densificación [Moriones-Jiménez, 2016]. Tomando como ejemplo al consolidante TEOS (Figura 3a) una vez que se hidroliza en el medio donde será aplicado forma



silanoles reactivos (Si-OH) que se condensan con los enlaces Si-OH superficiales de las piedras silíceas (Figura 3b), formando un gel amorfo que se deposita en la región meteorizada de la roca de sílice y mejora sus propiedades físicas y mecánicas [Zárraga y col., 2010].

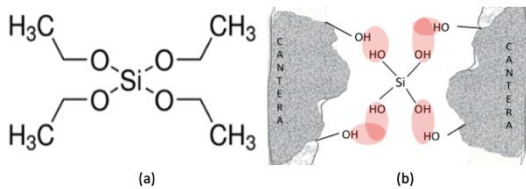


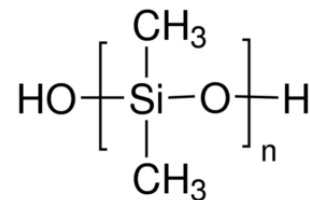
Figura 3. (a) Estructura química de TEOS. (b) Proceso de consolidación entre TEOS y materiales silíceos. Imagen modificada de *Bravo-Flores, 2020*.

La compatibilidad del gel que se deposita con los sustratos silíceos de la roca, y los enlaces fuertes Si-O-Si formados, son las principales ventajas del TEOS. Estos enlaces no solo permiten la restauración de la roca, si no que la proveen de otras ventajas como estabilidad térmica frente a la intemperie, frente a la luz solar y frente a la oxidación, garantizando una alta durabilidad para la roca preservada [Graziani y col., 2015].

Sin embargo, a pesar de que TEOS es uno de los compuestos más utilizados y estudiados en los procesos de consolidación, presenta algunos inconvenientes como fracturas y fisuras del gel durante el proceso de secado y la falta de compatibilidad cuando la roca a tratar tiene componentes de arcilla o de calcita. En estos casos, en vez de brindar todos los beneficios descritos en el párrafo anterior, propicia en muchos casos un deterioro más rápido. Además, el TEOS no

es soluble en agua, por lo que para su aplicación se tiene que hacer uso de disolventes orgánicos tales como etanol o acetona que tienen propiedades como volatilidad o toxicidad [Zárraga y col., 2010; Salazar-Hernández y col., 2010]. Una de las estrategias para erradicar algunas de las desventajas, como lo es el agrietamiento, que presenta el TEOS ha sido la obtención de nuevos consolidantes derivados de TEOS.

En 2010, R. Zárraga y colaboradores estudiaron los efectos que tenía el polidimetilsiloxano hidroxiterminado (PDMS-OH) (Figura 4) en el TEOS, con el objetivo de disminuir el agrietamiento. Para lograr las modificaciones en el gel, se añadieron segmentos de PDMS-OH en el sol, nombrando esta idea como “puentes elásticos”, esto con la intención de hacer al gel resistente ante el estrés causado por la presión capilar [Zárraga y col., 2010]. Algunas de las ventajas del PDMS-OH son que están disponibles comercialmente como fluidos de baja viscosidad, ideales para penetrar en la piedra, y, además, son fluidos transparentes, por lo que no ocasionaría una alteración al color natural



de la piedra a tratar.

Figura 4. Estructura química del poli(dimetilsiloxano) hidroxiterminado (PDMS-OH).

En este estudio se realizaron 5 pruebas, una de éstas fue la formación del gel con



TEOS no modificado, las otras cuatro constaron de la formación del gel con TEOS más el añadido de diferentes concentraciones de PDMS-OH. En las Figuras 5 y 6, se ven los resultados que se obtuvieron. La aplicación de PDMS-OH resultó ser un método efectivo y simple para obtener un gel consolidante más elástico, disminuyendo así el problema de agrietamiento que se presenta con TEOS no modificado, además, la viscosidad del consolidante no cambió, y como se mencionó en la introducción, esta propiedad es importante para que el consolidante penetre satisfactoriamente en la roca tratada [Zárraga y col., 2010].

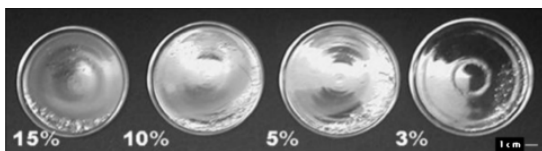


Figura 5. Geles de TEOS con diferentes concentraciones de PDMS-OH. Imagen tomada de Zárraga y col., 2010.

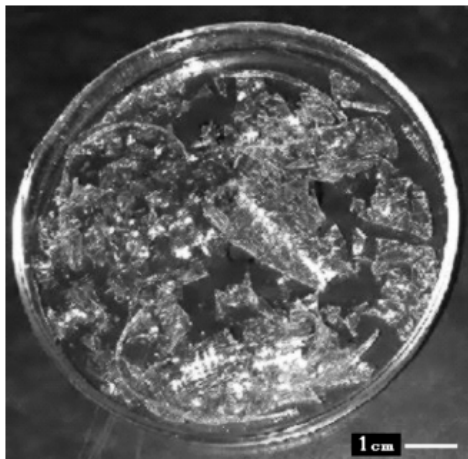


Figura 6. Gel de TEOS sin modificar. Imagen tomada de Zárraga y col., 2010.

Otra modificación al consolidante TEOS reportada en 2009 por Kyung Kim y colaboradores, consiste en añadir (3-

glicidoxipropil)trimetoxisilano (GPTMS) y diferentes tamaños de partículas de sílice [Kim y col., 2009]. El objetivo principal de añadir estos compuestos es reducir el agrietamiento que se produce en el gel durante la fase de secado en los consolidantes con base de TEOS comerciales. El agrietamiento en la fase de secado ocurre principalmente porque los consolidantes comerciales tienden a formar una red microporosa dentro de la roca. La diferencia de los capilares entre el gel y la roca tratada provoca una *presión capilar diferencial*; la presión capilar es inversamente proporcional al radio de los poros de la red, y al ser los poros de la red del gel muy pequeños, provocan una presión mayor que desemboca en el agrietamiento de éste.

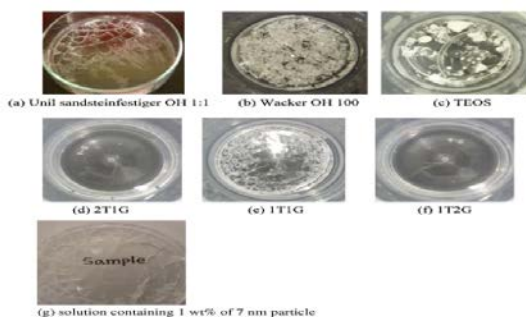
La adición de nanopartículas de sílice al TEOS incrementa el tamaño del poro durante la formación del gel, lo que erradica el agrietamiento durante la fase de secado; sin embargo, así como se presenta la ventaja de incrementar el volumen de los poros, también presenta un inconveniente, que es incrementar la viscosidad del fluido. Como se mencionó anteriormente, el consolidante se añade como fluido de baja viscosidad para que logre penetrar adecuadamente en la roca, y el aumento de esta propiedad no permitiría la distribución idónea del consolidante [Kim y col., 2009].

Para la parte experimental, los autores utilizaron diferentes relaciones molares de TEOS:GPTMS y soluciones con diferentes concentraciones de nanopartículas de sílice (cuidando que el diámetro de las nanopartículas fuera menor al diámetro promedio de los poros



de la piedra tratada), y también se utilizaron consolidantes comerciales (Unil sandseinfestiger OH, TEOS y Wacker OH) para comprobar la eficiencia del método. Los resultados que se obtuvieron se muestran en la Figura 7.

La viscosidad de las soluciones con mayor cantidad de sólidos incrementó, lo que conlleva a que el consolidante no penetre bien en la roca. Por lo tanto, es preciso cuidar las cantidades añadidas de nanopartículas y GPTMS. Cuando el porcentaje de sólidos contenidos en la solución se disminuye de 50% a 35%, se observaron numerosas ventajas como que la adición de nanopartículas y/o GPTMS acababan con el agrietamiento sin afectar la fase de secado del gel. La absorción de agua, uno de los principales agentes de deterioro, también disminuyó con la



adición de GPTMS, y esta disminución fue aún mayor si se le agregaban partículas de sílice. La adición de GPTMS y/o nanopartículas de sílice, mostraron ser métodos efectivos con potencial para crear un nuevo consolidante a base de TEOS.

Figura 7. Comparación de consolidantes comerciales (a y b) vs TEOS (c), TEOS con nanopartículas (d), TEOS/GPTMS (e y f), y TEOS/GPTMS/nanopartículas (g).

Imagen tomada de *Kim y col., 2009*.

Los dos ejemplos anteriores son solo algunas de las modificaciones a las que TEOS ha sido sometido, pues se han realizado otros experimentos que, con el mismo objetivo de controlar la fase de gelificación del consolidante, usan disolventes orgánicos como etanol, acetona, isopropanol, metil etil cetona, entre otros. Estos disolventes han mostrado ser eficientes para disminuir el agrietamiento y dar solución a la escasa solubilidad de TEOS en agua, no obstante, el uso de disolventes orgánicos durante el proceso de aplicación conlleva a un problema ambiental pues su compatibilidad con la llamada “química verde” es nula, ya que emiten componentes orgánicos volátiles (VOC) a la atmósfera.

Sin embargo, esta problemática no ha pasado desapercibida, ya que, en la búsqueda de derivados más amigables con el ambiente, Bravo-Flores y colaboradores en 2021 han propuesto como precursores de formulaciones consolidantes e hidrofugantes a los compuestos derivados del TEOS y MeTEOS tales como el tetrakis(2-hidroxietoxi)silano (THEOS) y el tris(2-hidroxietil)metilsilano (MeTHEOS), respectivamente [Bravo-Flores, 2020; Meléndez-Zamudio y col., 2021].

El THEOS es el resultado de la reacción de transesterificación directa de TEOS con etilenglicol (Figura 8), siendo una de las grandes ventajas de este compuesto su alta solubilidad en agua, lo que eliminaría el uso de disolventes orgánicos. No solo se ha reportado la solubilidad de THEOS con agua, sino también su compatibilidad con polisacáridos como el quitosano



[Shchipunov y Col., 2005; Bravo-Flores y Col., 2021].

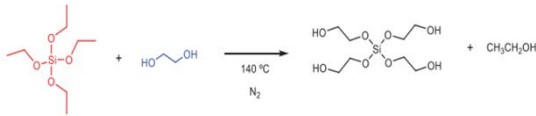


Figura 8. Síntesis de THEOS mediante reacción de Transesterificación Directa. Imagen tomada de *Bravo-Flores y col., 2021*.

El MeTHEOS, se obtiene por una reacción similar a THEOS: transesterificación de MeTEOS con etilenglicol. La principal ventaja de ambos es su alta solubilidad en agua, eliminando así, el uso de disolventes poco amigables con el ambiente, y al mismo tiempo, aprovechando todas las ventajas de los consolidantes tradicionales como el TEOS (Tabla 2).

Tabla 2. Comparación entre los compuestos TEOS yTHEOS.

	CARACTERÍSTICAS	VENTAJAS	DESVENTAJAS
TEOS	<p>La penetración es función de las características microestructurales</p> <p>Depende de la viscosidad y la tensión superficial de la fase sol</p> <p>Se aplica como fluido de baja viscosidad que puede incluir agua, disolventes y un catalizador organometálico.</p> <p>Reacciona con el agua y el vapor de agua acumulado en la roca, así como con la humedad del medio.</p> <p>Las propiedades físicas del gel determinan la fuerza y cohesión de la piedra tratada.</p>	<p>Es un fluido de baja viscosidad que penetra en los poros de la roca, formando un gel de SiO₂ amorfo que trabaja como matriz de cemento.</p> <p>Restablece la cohesión entre los minerales disgregados de la roca.</p> <p>Restablece la resistencia mecánica del material deteriorado.</p> <p>Usando aditivos como POSS o nano partículas de sílice, se produce un gel libre de agrietamiento.</p>	<p>Falta de compatibilidad cuando la roca tiene componentes como calcita o arcillas.</p> <p>Fracturas y fisuras durante la etapa de secado, acelerando el proceso de deterioro.</p> <p>Los métodos eficientes para evitar el agrietamiento son difíciles de llevar a cabo debido a las condiciones requeridas.</p> <p>No es soluble en agua.</p>
THEOS	<p>Es derivado de una reacción de transesterificación de TEOS con etilenglicol.</p> <p>Se sintetiza en condiciones moderadas de reacción.</p>	<p>Soluble y estable en agua, siendo propicio para acercarse a los requisitos de la química verde.</p> <p>Compatible con polisacáridos naturales como el quitosano.</p> <p>En la síntesis, se obtiene un híbrido transparente sin fase de separación.</p>	<p>Las condiciones de síntesis requieren atmósfera inerte para evitar la hidrólisis del producto debido a la alta sensibilidad a la humedad.</p>

3. MATERIALES CALCÁREOS

Como ya se hizo mención, los consolidantes basados en alcoxisilanos se han utilizado por décadas para piedras silíceas, mostrando una alta eficiencia; no obstante, se ha demostrado que los materiales calcáreos no tienen una alta

compatibilidad con los alcoxisilanos [Feigao y col., 2019]. La aplicación de alcoxisilanos en piedras calcáreas presenta muchos inconvenientes que impiden que el consolidante funcione con éxito [Wheeler, 2005].

Es bien sabido que, al hacer un consolidante, se busca tener todas las ventajas que provee un compuesto como TEOS, que no solo restaura la piedra deteriorada, sino que también mejore y enaltezca características como la resistencia mecánica o la cohesión. Sin embargo, una de las principales desventajas de los alcoxisilanos, es que no tienen compatibilidad con piedras carbonatadas, e incluso si una piedra silícea presenta una pequeña cantidad de elementos calcáreos, el consolidante pierde la eficiencia con la que normalmente trabaja.

En su estructura química, los materiales calcáreos, entre ellos por ejemplo el caliche, no tienen grupos hidroxilo (-OH) en sus superficies por lo que no pueden reaccionar con las especies hidrolizadas de los consolidantes a base de silicio. En otras palabras, no se forma un enlace químico entre la roca carbonatada y los grupos silanoles (Si-OH) del consolidante para posteriormente formar la red de sílice [Feigao y col., 2019].

Una de las estrategias para mejorar la compatibilidad entre las rocas de carbonato y los compuestos de silicio ha sido el uso de agentes de acoplamiento. El rol principal de estos agentes es unir, mediante sus grupos funcionales (amino y fosfato), el consolidante a la superficie de la roca carbonatada [Feigao y col., 2014].



Demjén y colaboradores encontraron que los silanos aminofuncionales pueden adherirse eficientemente al CaCO_3 presente en la roca [Demjén y col., 1997]. La forma en que estos silanos funcionan es que la parte silanol (Si-OH) del aminosilano se condensa para formar la red del gel de SiO_2 , mientras que el grupo aminofuncional cargado positivamente en el otro extremo de la molécula está unido a posiciones cargadas negativamente del anión carbonato (CO_3^{2-}) en la superficie del sustrato.

En este sentido, existen diversos reportes en la literatura enfocados a incrementar la capacidad de cohesión del consolidante sobre piedras carbonatadas. En 2003, Wheeler y colaboradores reportaron la síntesis de tres metaloxanos de zirconio (alcoxi-zirconoxanos) conjugados con tres diferentes agentes de acoplamiento basados en silicio, uno de ellos con grupos fosfato y otros dos con grupos amino. La función principal de estos agentes de acoplamiento es reforzar la roca carbonatada. Los compuestos se depositan como películas transparentes en todo el cuerpo de la roca tratada, fortaleciendo la estructura y protegiéndola de agentes corrosivos. Los soles de Zr polimerizados se pueden utilizar para reducir la porosidad de la piedra caliza llenando parcialmente los espacios porosos con cadenas oligoméricas lineales, mientras que los grupos funcionales tales como el ácido fosfórico y los grupos amino de los agentes de acoplamiento pueden reaccionar con los aniones CO_3^{2-} superficiales de la piedra carbonatada, formando nuevos enlaces [Wheeler y col., 2003].

Otra investigación realizada en 2016 por Sena da Fonseca y colaboradores propone un novedoso consolidante con base TEOS, modificando la estructura silíceo con dos ácidos dicarboxílicos de distintas cadenas centrales. El objeto de esta variación incorporando ácido dicarboxílico, es que actúe como catalizador ácido durante las reacciones del proceso sol-gel y que funcione como espaciador orgánico dentro de la estructura final de la red de sílice [Sena da Fonseca y col., 2016]. Para preparar los soles de este consolidante, se mezclaron TEOS, etanol, agua, y ácido dicarboxílico, se sometió a agitación magnética en un matraz cerrado a temperatura ambiente ($22 \pm 2^\circ\text{C}$). También se midió el pH, siendo que éste juega un rol importante en el mecanismo sol-gel. Cabe destacar que las concentraciones finales de los soles se determinaron después de realizar varias mezclas preliminares. La relación molar seleccionada fue de 1:3.8:2.1 para TEOS:EtOH:H₂O. Se prepararon soles de referencia, que utilizaron ácido clorhídrico (HCl) hasta conseguir un pH de 3.2, y los soles modificados utilizaron diferentes relaciones molares de ácido dicarboxílico: de 0.01, 0.05 y 0.11 en relación con TEOS. Las formulaciones se sintetizaron mediante dos metodologías: 1) se mezclaron de manera directa sobre polvos de calcita (el componente principal de las piedras carbonatadas), y 2) se depositaron directamente en piedra caliza por el método de succión capilar.

Los resultados mostraron que el sistema TEOS-ácido dicarboxílico tiene potencial como consolidante, ya que incrementa la cohesión de la piedra degradada y tiene



una etapa de gelificación y tiempo de secado aceptable [Sena da Fonseca y col, 2016]. No obstante, se consideró que aún hay muchos estudios que deben hacerse para poder considerar este sistema como un consolidante eficiente, parámetros como la absorción y la penetración son de vital importancia para poder conocer más a fondo las ventajas y eficiencia del sistema.

Se han hecho aún más investigaciones, propuestas y experimentos para tratar piedras calcáreas con derivados de silicio. Los más utilizados han sido los alcoxisilanos con grupos amino como el 3-aminopropiltrióxido de silano (APTES), que ha demostrado incrementar la resistencia mecánica de piedras calcáreas [Sena da Fonseca y col., 2017]. En este sentido, Sena da Fonseca y colaboradores realizaron una nueva modificación de TEOS incorporando N¹-(3-trimetoxisililpropil)dietilentriamina (SiDETA) (Figura 9) y haciendo pruebas en muestras calcáreas.

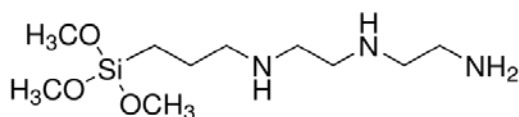


Figura 9. Estructura química de N¹-(3-trimetoxisililpropil)dietilentriamina (SiDETA)

La incorporación de SiDETA mostró unos cambios importantes en los parámetros de textura finales de los materiales consolidados, ya que tuvo un efecto de nucleación en el consolidante a base de TEOS debido a que los grupos metoxi de SiDETA son más reactivos que los grupos etoxi del TEOS. Los autores consideran

importante mencionar que tanto el efecto de nucleación como la interacción iónica entre los grupos amino del SiDETA (cargados positivamente) y los grupos silanol de TEOS (cargados negativamente) pueden haber tenido lugar antes de la aplicación del sistema a la calcita, generando de esta manera solo una pequeña fracción de tres grupos NH para interactuar con la piedra [Sena da Fonseca y col, 2017].

Uno de los estudios más recientes y prometedores, realizado por Meléndez-Zamudio y colaboradores propone el uso de polisacáridos naturales como el quitosano unido a THEOS y MeTHEOS. Los polisacáridos son una buena fuente de partida para la síntesis de compuestos biocompatibles y ecológicos. Sus propiedades físicas y químicas mejoran con estrategias químicas, como la interacción de estos polisacáridos con restos inorgánicos, como el THEOS y MeTHEOS, para obtener materiales híbridos [Meléndez-Zamudio y col., 2021].

En este trabajo de investigación, se demostró que el sistema THEOS-quitosano acelera, cataliza y sirve como plantilla para la generación de sílice “in situ” por el proceso sol-gel, modificando las propiedades y estructuras del monolito producido mientras que el sistema MeTHEOS-quitosano sirve como recubrimiento hidrofugante evitando la absorción de agua en la piedra [Meléndez-Zamudio y col., 2021]. Por otro lado, es importante considerar que el híbrido tiene la presencia de grupos amino (-NH₂) y grupos hidroxilo (OH) en la superficie debido a la estructura del quitosano, y tales



funcionalidades tienen un efecto clave tanto en la solubilidad en medio acuoso del híbrido como su interacción con muestras calcáreas.

Las formulaciones obtenidas se aplicaron a dos materiales pétreos del tipo silíceo y uno del tipo calcáreo (caliche), provenientes de diversos monumentos y sitios arqueológicos de Guanajuato. Los resultados mostraron cambios fisicoquímicos en los distintos tipos de piedra utilizadas, pero los más notorios se observaron en la piedra calcárea, incrementando la dureza, reduciendo la porosidad, disminuyendo la absorción de agua y sin cambios notorios en el color de la piedra al secarse. Los híbridos también proponen la posibilidad de evitar la meteorización biológica gracias a la actividad antimicrobiana reportada para quitosano. Sin embargo, aún faltan realizar estudios más a fondo para corroborar esta hipótesis. El proceso de interacción entre los híbridos y la piedra calcárea tampoco se conoce al cien por ciento, pero se sugiere que el efecto de consolidación ocurre gracias a los grupos aminos libres en el quitosano que tienen afinidad con los aniones CO_3^{2-} presentes en la superficie del caliche [Meléndez-Zamudio y col., 2021].

La importancia de los alcóxidos de silicio en la consolidación de materiales calcáreos recae en que se busca una formulación consolidante y su extensión a hidrofugante que cumpla con las principales ventajas que se encuentran en compuestos como el TEOS y el MeTEOS. Se han logrado avances en cuanto a este tema, pero en los estudios revisados para este trabajo se encontró que aún faltan muchos estudios

por realizar en los sistemas propuestos, principalmente para corroborar el mecanismo de reacción entre los derivados de alcóxidos de silicio y los materiales pétreos del tipo calcáreo que permitan elucidar si existe una interacción efectiva y con ello el desempeño óptimo que se espera del tratamiento de conservación.

4. CONCLUSIONES

Como se pudo observar en esta pequeña revisión, los consolidantes a base de alcoxisilanos, principalmente el TEOS y sus derivados, han sido los materiales idóneos durante décadas para la conservación y restauración de bienes inmuebles arquitectónicos y arqueológicos del tipo silíceo debido a su excelente compatibilidad. Aún en la actualidad, se siguen sintetizando nuevos sistemas con propiedades que permitan mejorar su desempeño y sobreponerse a las desventajas que presentan los consolidantes tradicionales. Sin embargo, la aplicación de estos compuestos en materiales calcáreos se ha visto muy limitada, por lo que hoy en día los esfuerzos se han centrado en la obtención de derivados híbridos capaces de compatibilizar ambos sistemas y que permitan proporcionar propiedades multifuncionales (consolidante, hidrofugante o biocida). Estas propiedades hacen de los alcoxisilanos una alternativa factible para consolidar piedras de carbonato en un importante ámbito del patrimonio cultural arquitectónico y arqueológico considerando el amplísimo uso que desde épocas inmemorable se le ha dado a los materiales calcáreos, dada su disponibilidad, en la edificación de inmuebles de inapreciable valor histórico.



5. REFERENCIAS

- Bravo Flores I.E. (2020). Alcoxisilanos glicosilados-quitosano, síntesis, caracterización y su interacción con materiales silíceos y calcáreos. Tesis de Maestría, Posgrado en Ciencias Químicas, Universidad de Guanajuato.
- Bravo-Flores I., Meléndez-Zamudio M., Guerra-Contreras A., Ramírez-Oliva E., Álvarez-Guzmán G., Zárraga-Núñez R., Villegas A., Cervantes J. (2021). Revisiting the System Silanes–Polysaccharides: The Cases of THEOS–Chitosan and MeTHEOS–Chitosan. *Macromol. Rapid Commun.*, 42, 2000612.
- Demjén Z., Pukánszky B., Földes E., Nagy J. (1997). Interaction of Silane Coupling Agents with CaCO₃. *Journal of Colloid and Interface Science*, 190, 2, 427-436.
- Feigao X., Ning X., Dan L., Jiangang Y., Daishe W., Qingjian Z. (2014). Use of coupling agents for increasing passivants and cohesion ability of consolidant on limestone. *Progress in Organic Coatings*, 77, 11, 1613-1618.
- Feigao X., Weiping Z., Dan Li. (2019). Recent advance in alkoxy silane-based consolidants for Stone. *Progress in Organic Coatings*, 127, 45-54.
- Gaylarde P., Gaylarde, C. (2004). Deterioration of Siliceous Stone Monuments in Latin America: Microorganisms and Mechanisms. *Corrosion Reviews*, 22(5-6), 395-416.
- Graziani G., Sassoni E., Franzoni E. (2015). Consolidation of porous carbonate stones by an innovative phosphate treatment: mechanical strengthening and physical-microstructural compatibility in comparison with TEOS-based treatments. *Herit Sci.*, 3, 1.
- Kim EK., Won J., Do J-Y., Kim S.D., Kang Y.S. (2009). Effects of silica nanoparticle and GPTMS addition on TEOS-based stone consolidants. *Journal of Cultural Heritage*, 10, 2, 214-221.
- Meléndez-Zamudio M., Bravo-Flores I., Ramírez-Oliva E., Guerra-Contreras A., Álvarez-Guzmán G., Zárraga-Núñez R., Villegas A., Martínez-Rosales M., Cervantes J. (2021) An Approach to the Use of Glycol Alkoxy silane–Polysaccharide Hybrids in the Conservation of Historical Building Stones. *Molecules*, 26, 938.
- Moriones-Jimenez P. (2016). Síntesis y caracterización de xerogeles silíceos híbridos (RTEOS/TEOS; R=P, Ph): separación y purificación de gases mediante cromatografía. Tesis Doctoral. Universidad Pública de Navarra.
- Price C.A., Doehne S. (2010). *Stone Conservation: An Overview of Current Research*; Getty Conservation Institute: Los Angeles, CA, USA.
- Salazar-Hernández C., Alquiza M.J.P., Salgado P., Cervantes J. (2010). TEOS-colloidal silica-PDMS-OH hybrid formulation used for stone consolidation. *Appl. Organometal. Chem.*, 24, 481–488.
- Sena da Fonseca B., Piçarra S., Ferreira Pinto A.P., Montemor, M. de F. (2016). Development of formulations based on TEOS-dicarboxylic acids for consolidation of carbonate stones. *New Journal of Chemistry*, 40(9), 7493–7503.



Sena da Fonseca B., Piçarra S., Ferreira Pinto A.P., Ferreira M.J., Montemor M.F. (2017). TEOS-based consolidants for carbonate stones: the role of N¹-(3-trimethoxysilylpropyl)diethylenetriamine. *New Journal of Chemistry*, 41(6), 2458–2467.

Shchipunov Y.A., Kojima A., Imae T. (2005). Polysaccharides as a template for silicate generated by sol-gel processes. *J. Colloid Interface Sci.*, 285, 374–380.

Tognonvi M.T., Soro J., Gelet J.L., Rossignol S. (2012). Physico-chemistry of silica/Na silicate interactions during consolidation. Part 2: Effect of pH. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358(3), 492–501.

Wheeler G., Méndez-Vivar J., Fleming S. (2003). The Use of Modified Zr-nPropoxide in the Consolidation of Calcite: A Preliminary Study Focused into the Conservation of Cultural Heritage. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 26, 1233–1237.

Wheeler, G. (2005). *Alkoxysilanes and the Consolidation of Stone. Research in Conservation.* Getty Conservation Institute. Los Angeles, CA, USA.

Zárraga R., Cervantes J., Salazar-Hernandez C., Wheeler G. (2010). Effect of the addition of hydroxyl-terminated polydimethylsiloxane to TEOS-based stone consolidants. *Journal of Cultural Heritage*, 11(2), 138–144.

6. AGRADECIMIENTOS

Luisa Mariana Rodríguez García agradece a la Dirección de Desarrollo Estudiantil de la Universidad de Guanajuato, Campus

Guanajuato por la beca de investigación otorgada para realizar esta aportación. Los autores agradecen el apoyo del proyecto CONACYT CB/2016/284510.