

ALCÓXIDOS DE SILICIO EN LA MODIFICACIÓN DE PROPIEDADES DE SUPERFICIE DE DISTINTOS SUSTRATOS

Martínez Fuentevilla, Magdalena Estefania (1), Cervantes Jáuregui, Jorge Armando (2), Álvarez Guzmán, Gilberto (2)

1 [Licenciatura en Ingeniería Química, División de Ciencias Naturales y Exacta, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato] | [me.martinezfuentevilla@ugto.mx]

2 [Departamento de Química, Laboratorio de Química y Tecnología del Silicio, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato] | [jauregi@ugto.mx]

Resumen

En este proyecto, se estudió la modificación superficial de diferentes sustratos tales como materiales pétreos de edificios históricos de la ciudad de Guanajuato, así como de un sitio arqueológico ubicado en Comonfort, Guanajuato con la finalidad de conservar bienes patrimoniales ante la acción de agentes de deterioro, tales como el agua. La modificación se realizó con distintas formulaciones basadas en alcóxidos de silicio que se aplicaron tanto en medio orgánico como en base agua. Se evaluó la interacción alcóxido-sustrato a través del carácter hidrofóbico de la superficie modificada mediante la medición del ángulo de contacto y de otras técnicas de análisis físico y químico. Los resultados mostraron que en la mayoría de los casos el recubrimiento hidrofóbico se logra siendo de particular interés la formulación base agua, lo que conduciría a la eliminación de disolventes orgánicos en estos tratamientos de conservación de materiales pétreos. Así mismo, en función de la solubilidad de mezclas de alcóxidos de silicio en vehículos orgánicos, se modificaron pinturas empleadas en sitios de alta exposición al medio ambiente y que suelen ser aplicadas sobre concreto siendo el propósito incrementar su vida útil respecto a su adherencia y resistencia siendo prometedores los resultados obtenidos.

Abstract

The surface modification of different substrates, mainly building stones from historical and archeological sites from the Guanajuato city and state was studied with the goal to preserve cultural heritage. Alkoxysilanes in organic and water-base medium were used to treat different substrates to modify the surface in terms of hydrophobic properties. The hydrophobic character was evaluated by measurements of the contact angle and other physical test and chemical analysis. The results obtained are potentially interesting in terms of the use of water-base formulations in conservation of historical monuments. On the other hand, alkoxisilanes mixtures were applied with positive results to improve the resistance and adhesive properties of paints highly exposed to the environment and used to coat substrates such as concrete.

Palabras Clave

Conservación; bienes patrimoniales; hidrofobicidad; ángulo de contacto; formulaciones

INTRODUCCIÓN

Los alcóxidos de silicio de fórmula general $\text{Si}(\text{OR})_4$ tienen entre algunos de sus derivados, compuestos de fórmula $\text{RSi}(\text{OR})_3$ donde R es un grupo orgánico que se considera como una “cabeza” afín a sustratos orgánicos y una “cola” a sustratos inorgánicos. Estos dos tipos de compuestos son muy útiles tanto para consolidar materiales de cierta porosidad y para modificar propiedades superficiales de distintos sustratos. Ello les ha permitido ser empleados en el área de la conservación de materiales pétreos. El panorama actual de las investigaciones referentes a la conservación de los materiales pétreos es considerada como un proceso activo y según el Instituto Getty para la conservación del Patrimonio se define como “La operación consiste en impregna los materiales pétreos, deteriorados con sustancias químicas penetrantes a fin de restablecer la cohesión, resistencia y firmeza que con el tiempo y los factores ambientales, se han ido perdiendo entre las partículas constituyentes de dichos materiales”[1].

La función ideal de un material consolidante es fortificar las piedras deterioradas por la acción de agentes atmosféricos y del agua, principal agente de deterioro por lo que la extensión del daño se puede reducir si se limita su ingreso a través de los poros del material. La hidrofugación, un caso especial de la consolidación, consiste en aplicar de igual manera una sustancia modificadora de la superficie conteniendo un grupo hidrofóbico. Una característica importante que se debe cumplir es que el material después de ser tratado debe ser capaz de “respirar”, situación que permiten los recubrimientos superficiales obtenidos de los alcóxidos de silicio.

Las principales razones para considerar a los alcóxidos de silicio son su capacidad para penetrar profundamente dentro de los poros de la piedra y el hecho de que su polimerización pueda ser retardada hasta que se ha alcanzado la profundidad siendo los alcóxidos de silicio usados comúnmente para consolidar piedras el tetraetoxisilano (TEOS) y para los revestimientos protectores los derivados a partir de metil-, propil-, isobutil- y octiltriálcoxidos de silicio [3, 4, 5].

La acción consolidante o hidrofugante de los alcóxidos de silicio se basa en el proceso sol-gel que ocurre en el interior o en la superficie del material a tratar, fundamentado dicho proceso en la reacción de hidrólisis-condensación, por el ataque nucleofílico del oxígeno del agua sobre el átomo de silicio, situación evidenciada al marcar isotópicamente el oxígeno del agua con TEOS y obtenerse únicamente alcohol sin marcar, tanto para el mecanismo ácido y el base catalizado [2].



Los silanoles (Si—OH) formados, se condensan con los existentes en el sustrato para formar el enlace siloxano (Si—O—Si). En este proyecto se aplican formulaciones basadas en distintos alcóxidos de silicio a varios sustratos tales como materiales pétreos areniscos de edificaciones históricas y calcáreo de un sitio arqueológico. Se evalúa la interacción alcóxido-sustrato a través del carácter hidrofóbico de la superficie modificada y mediante distintas técnicas de análisis físico y químico. De igual manera y en función de su solubilidad en vehículos orgánicos, se estudia si son apropiados para aumentar la vida útil de pigmentos o pinturas empleadas en sitios de alta exposición al medio ambiente.

MATERIALES Y MÉTODOS

En el tratamiento para la modificación de la superficie de los materiales se emplearon diversas formulaciones previamente sintetizadas en el laboratorio: Formulación 1 basada en $\text{SiO}_2\text{—ST/PDMS—OH/TEOS}$ (sílice coloidal de Stober, polidimetilsiloxano y TEOS), formulación 2, mezclas TEOS/MeTEOS. Formulación 3 TEOSOH/Chi/H₂O. Formulación 4, MeTEOSOH/Chi/H₂O. Formulación 5, MeTEOS. Estas formulaciones híbridas preparadas con base en TEOSOH y quitosán. Las muestras estudiadas tienen el siguiente origen: Canteras (Iglesias de San Roque, Basílica Colegiata de Nuestra Señora de Guanajuato, Oratorio de San Felipe Neri o Compañía, Sóstenes Rocha y San Andrés del Cubo, comunidad de San Felipe, municipio de Guanajuato). Caliches. Material calcáreo constructivo del basamento principal del sitio arqueológico “Cerro de los Remedios”, Comonfort, Guanajuato. Finalmente, pintura industrial

empleada en seguridad vial. Las formulaciones fueron aplicadas con brocha o pince protegiendo a los materiales con plástico obscuro durante dos semanas.

La formulación 1, fue usada para tratar muestras de San Roque, San Andrés del Cubo y pintura de seguridad que a su vez se había aplicado en bloques de concreto. Formulación 2, se aplicó a pintura de seguridad vial. Las formulaciones 3 y 4 en caliche, Compañía, Basílica, Sóstenes, San Roque y San Andrés del Cubo. La formulación 5, se aplicó exclusivamente a pintura y ésta a bloque de concreto.

Los métodos químicos de análisis empleados fueron Resonancia Magnética Nuclear de ^{29}Si , en un equipo Bruker Avance III de 400MHz, y la espectroscopia infrarroja (FTIR) en un sistema Perkin-Elmer Spetrum 100 en el modo ATR usando 21 exploraciones. Las pruebas físicas fueron la prueba de la cinta para la adhesión con un cortador Elcometer 107. La prueba de absorción con el método del tubo de Karsten y por inmersión). La determinación del ángulo de contacto estático y dinámico con un equipo Contact angle system OCA 15 DATAPHYSICS.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se presentan los resultados de canteras (Compañía, Sostenes y Basílica) tratadas con la formulación 1. Mediante la determinación del ángulo de contacto estático en tres diferentes medios (agua, diiodometano y formamida), se evaluó así mismo el grado de hidrofobicidad a partir de la energía libre superficial. En la tabla 2 a partir de la función de los ángulos de tabla 1, se reporta la energía libre superficial. Se puede deducir, a partir de dos métodos (Owens y ácido-base) que Compañía es quién presenta el menor grado de mojado, en función de tener los menores valores de energía libre superficial con respecto a Basílica y Sóstenes, que son materiales de bancos de cantera similares y con valores de absorción de agua previo a tratamiento, semejantes, tal y como se ilustra en la tabla 3 antes y después del tratamiento con la formulación 1. Puede notarse que en Compañía disminuye notablemente la absorción de agua, que es el material que absorbe más agua. En la misma tabla, se ilustran

tratamientos realizados a materiales de templo de San Roque y de la comunidad de San Andrés del Cubo, donde se observa que se reduce el acceso al agua.

En las mismas muestras de Compañía, Sóstenes y Basílica se aplicaron las formulaciones híbridas 3 y 4, que son base agua. El mejor resultado se obtiene con la formulación 4 ($\text{MeTEOSOH/Chi/H}_2\text{O}$), al tener características hidrofugantes a diferencia del $\text{TEOSOH/Chi/H}_2\text{O}$, que se propone actúe como consolidante. El resultado es potencialmente interesante ya que se podría eliminar el uso de disolvente orgánico. Ello puede apreciarse mediante la determinación del ángulo de contacto reportado en la tabla 4, tomando en cuenta que ángulos de contacto menores a 90° presentan un carácter hidrófilo, mientras que mayores a 90° carácter hidrófobo, y mayores a 120° es super-hidrófobo.

Las mismas formulaciones híbridas se evaluaron como consolidante e hidrofugante en los caliches, cuya composición es principalmente carbonato de calcio con el fin de indagar sobre la compatibilidad con sustratos diferentes a materiales areniscos. Los resultados al momento no son muy convincentes y deberá de estudiarse más a fondo si es que existe alguna interacción efectiva.

Respecto al estudio de modificación de pinturas con las diferentes formulaciones aplicadas a bloques de concreto, el enfoque principal fue hacia la mejoría en la adherencia de la pintura, la que fue determinada por la prueba de la cinta. De acuerdo a la norma ISO correspondiente, que tiene que ver con el porcentaje de desprendimiento de la pintura, se encuentra entre el 5 y el 15%, lo que indica una adherencia muy adecuada. Si la formulación se aplica sobre la pintura directamente sin ser mezclada previamente con la pintura, el resultado es adverso.

Tabla 1: Canteras. Resultados de ángulo de contacto estático de canteras con diferentes sustancias.

Resultado de ángulo de contacto, después de aplicar pintura con formulaciones.	Sustancia	Ángulo de contacto			
		AC1	AC2	AC3	Promedio
		Cantera	Agua	116.55	115.93
1. Basílica 16	Diyodometano	41.6	41.19	41.86	41.55
	Formamida 1	34.62	35.14	35.5	35.05
	Formamida 2	38.21	38.98	39.23	38.80
	Agua	131.27	133.14	134.88	133.09
2. Compañía 16	Diyodometano	59.11	59.78	62.62	60.50
	Formamida	119.76	120.95	119.76	120.15
	Agua	78.10	77.41	76.9	77.47
3. Sostenes 21	Diyodometano 1	27.61	27.51	27.61	27.57
	Diyodometano 2	55.42	52.44	54.8	54.23
	Formamida	32.67	32.72	32.79	32.72

Tabla 2: Canteras. Cálculo de energía superficial.

Cálculo de energía superficial por diferentes métodos.	Energía Superficial (dinas/m)	
	OWENS	ÁCIDO-BASE
Cantera		
1. Basílica 16	68.83 mN/m	38.71 mN/m
2. Compañía 16	25.08 mN/m	28.15 mN/m
3. Sostenes 21	Diyodometano 1	49.9 mN/m
	Diyodometano 2	41.65 mN/m
		36.59 mN/m

Tabla 3: Muestras tratadas con formulación 1 (SiO₂-ST/PDMS-OH/TEOS).

Resultado de prueba de absorción antes y después de aplicar la formulación 1 a muestras.	Sin tratar			Tratadas		
	Ps (g)	Ph (g)	%A	Ps (g)	Ps (g)	%A
Muestra	77.161	81.961	5.85	78.662	78.748	0.109%
1. Santa Rosa						
2. San Andrés de Cubo	128.910	134.578	4.21	130.190	130.374	0.141%
3. San Roque	26.180	28.085	6.78	26.462	26.584	0.458%
4. Compañía	28.315	33.483	15.43	28.598	28.625	0.115%

Tabla 4: Ángulo de contacto de muestras tratadas con formulación 3 y formulación 4, donde 1 corresponde a muestra tratada con MeTEOSOH/Chi/H₂O y 2 corresponde al tratamiento con TEOSOH/Chi/H₂O

Resultado de ángulo de contacto después de aplicar la formulación 3 y 4 respectivamente a muestras.	Ángulo de contacto			
	AC1	AC2	AC3	Promedio
Muestra	*	*	*	
1. Caliche 1				
2. Compañía 1	124.46	123.03	124.55	124.01
3. Basílica 1	127.17	107.6	122.35	119.04
4. Sostenes 1	81.82	87.59	85.69	85.03
5. Caliche 2	86.53	85.3	85.44	85.75
6. Compañía 2	98.62	82.99	80.98	87.53
7. Basílica 2	93.34	110.75	109.75	104.61

*Se absorbió al instante

CONCLUSIONES

En este proyecto se realizaron diversas pruebas para la evaluación de diferentes formulaciones basadas en alcóxidos de silicio con el fin de modificar la superficie de distintos sustratos, particularmente materiales areniscos y calcáreos de bienes patrimoniales de la ciudad y del municipio de Guanajuato con el propósito de su conservación ya sea mediante su consolidación o su recubrimiento hidrofóbico. Siempre será importante conocer la naturaleza y condiciones de deterioro del material, en busca de la compatibilidad formulación-material pétreo. La aplicación adecuada de la formulación es fundamental en el éxito del tratamiento. Los resultados de la formulación SiO₂-ST/PDMS-OH/TEOS así como la base agua MeTEOSOH/Chi/H₂O, empleados en materiales areniscos y que tienen en común propiedades consolidante e hidrofugante, resultan ser las más prometedoras. Debe estudiarse más su interacción con materiales calcáreos.

AGRADECIMIENTOS

A la DAIP-Universidad de Guanajuato, a los integrantes del laboratorio de instrumental de la División de Ciencias Naturales y Exactas. Al Dr. Mario Ávila, Dra. Liliana Perales y Diana Esmeralda Martínez Rodríguez por su apoyo en la determinación de ángulos de contacto.

REFERENCIAS

- [1] Pierce, C. A. (1996). Stone Conservation: An Overview of Current Research. Santa Mónica, CA.: The Getty Conservation Institute, 16-17.
- [2] Brinker, C.J. (1988). Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure. J. Non-Crystalline Solids 100, 31-50.
- [3] Barry Arkles. Gelest Inc. Silicon Compounds: Silanes and Silicones, Vol. 22. 590.
- [4] Zarraga, R, Cervantes, J, Salazar-Hernández, C., and Wheeler, G. Journal of Cultural Heritage. 11(2010),138-144.
- [5] R. Zárraga Núñez, J. A. Cervantes Jáuregui, D. E. Álvarez Gasca, V. Reyes Zamudio y M. C. Salazar Hernández (2206). Vol. 16 (no. 2), 38-50.