

UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO

CAMPUS GUANAJUATO

DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



**ALCOXISILANOS GLICOSILADOS-QUITOSANO, SÍNTESIS,
CARACTERIZACIÓN Y SU INTERACCIÓN CON
MATERIALES SILÍCEOS Y CALCÁREOS.**

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE MAestrÍA EN CIENCIAS QUÍMICAS

P R E S E N T A

BRAVO FLORES ILEANA ELIZABETH

Director: Dr. Jorge Armando Cervantes Jaureguí

Co-Director: Ramón Antonio Zarraga Núñez

Co-Director: Dr. Miguel Angel Melendez Zamudio



UNIVERSIDAD DE
GUANAJUATO

División de Ciencias Naturales y Exactas
Posgrado en Química

*Vive como si fueras a morir mañana.
Aprende como si fueras a vivir siempre.*

-Mahatma Gandhi

Guanajuato, Gto. Noviembre de 2020

Este trabajo es autentico y se realizó en Guanajuato, Guanajuato, México, en el Laboratorio de Química y tecnología del Silicio, bajo la dirección del Dr. en C. Jorge Armando Cervantes Jaureguí y la asesoría del Dr. en C. Ramón Antonio Zarraga Núñez y del Dr. En C, Miguel Ángel Melendez Zamudio.

COMITÉ DE TITULACIÓN
MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICAS
UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO
PRESENTE

Estimados miembros del comité de titulación, por este conducto hago de su conocimiento, que la tesis intitulada “ALCOXISILANOS GLICOSILADOS-QUITOSANO, SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y SU INTERACCIÓN CON MATERIALES SILÍCEOS Y CALCÁREOS”, ha sido desarrollada por la C. ILEANA ELIZABETH BRAVO FLORES, bajo mi dirección. El documento fue revisado nuevamente, y haciendo las correcciones adecuadas se autoriza su impresión final.

Atentamente

Guanajuato Guanajuato, a 19 de Noviembre de 2020

Dr. en C. Jorge Armando Cervantes Jaureguí

MIEMBROS DEL JURADO ASIGANDOS PARA EXAMEN RECEPCIONAL PARA
OBTENER EL TITULO DE MAESTRA EN CIENCIAS QUÍMICAS PRESENTA:

BRAVO FLORES ILEANA ELIZABETH

PRESIDENTE: _____
Dra. Eulalia Ramírez Oliva

SECRETARIO: _____
Dr. Gerardo González García

VOCAL: _____
Dr. José Antonio Guerra Contreras

SINODAL SUPLENTE: _____
Dra. Rosalba Fuentes Ramírez

RESUMEN.

Alcoxisilanos glicosilados-QUITOSANO, síntesis, caracterización y su interacción con materiales silíceos y calcáreos

Nuestra estadía por este mundo es pasajera, sin embargo existen algunos elementos que ayudan a preservar la historia y legado de las civilizaciones humanas, pero como ya es bien sabido lo existente en este mundo no es inagotable ni eterno; nada está exento del desgaste, todo sufre deterioro, y la causa de éste es completamente variable, por lo que es necesario establecer estrategias para conservar lo que se considere que es vital para que en el futuro siempre prevalezca la memoria histórica. Es evidente que monumentos históricos y sitios arqueológicos guardan un tanto invaluable de nuestra historia y con ella la de nuestros antepasados. Una de las estrategias que se han empleado en la conservación de los materiales pétreos constructivos de los monumentos históricos, ha sido el tratamiento basado en formulaciones elaboradas utilizando alcóxidos de silicio o alcoxisilanos, cuya aplicación busca por un lado reintegrar al material deteriorado firmeza y solidez (consolidación) y por otro o a la vez, protegerlo de la acción de los agentes atmosféricos (recubrimiento hidrofugante).

Las formulaciones consolidantes e hidrofugantes basadas en alcoxisilanos han sido una alternativa viable y entre ellos los derivados glicosilados del TEOS y MeTEOS tales como el tetrakis(2-hidroxietoxi)silano (THEOS) y el tris(2-hidroxietil)metil silano (MeTHEOS) han resultado de nuestro interés para este campo de aplicación que se han venido cultivando desde hace varios años en el cuerpo académico de química y tecnología de silicio del departamento de química, campus Guanajuato, de la Universidad de Guanajuato. Entre sus propiedades relevantes destacan que son solubles en agua y biocompatibles con polisacáridos. Este trabajo de tesis, se ha desarrollado sobre la síntesis, caracterización, aplicación y evaluación de formulaciones consolidantes e hidrofugantes basadas en híbridos silano-QUITOSANO (THEOS-QUITOSANO y MeTHEOS-QUITOSANO), como una propuesta novedosa para ser empleados en la conservación de materiales constructivos de monumentos históricos silíceos y calcáreos empleando como ejemplos materiales de edificios de la ciudad de Guanajuato y del sitio arqueológico "Cerro de Los remedios" ubicado en Comonfort, Guanajuato.

Una parte central del estudio, ha sido mostrar que la interacción silano-QUITOSANO en los híbridos obtenidos, se basa en la formación de un enlace covalente donde el sitio de condensación se corroboró mediante análisis por RMN en estado sólido de ^{13}C y ^{29}Si para formar un enlace silil-éter.

Las formulaciones híbridas consolidantes e hidrofugantes basadas en THEOS y MeTHEOS y QUITOSANO aprovechan las cualidades de este polisacárido biodegradable, no tóxico, biocompatible, con buena capacidad de formación de película, con actividad antioxidante, antimicrobiana y propiedades fluorescentes, con las inherentes a los alcoxisilanos citados, cuya completa solubilidad en agua y propensión a formar una red extensa de enlaces siloxano, permiten una sinergia tal, que se considera que los híbridos tienen gran potencial al mostrar que existe compatibilidad con materiales constructivos de composición y naturaleza diferente.

El desempeño de las formulaciones consolidante e hidrofugante fue evaluado principalmente por pruebas mecánicas (dureza por indentación) y por determinaciones del ángulo de contacto estático y dinámico, siendo obtenida la energía libre superficial que permite determinar el grado de hidrofobicidad de los materiales tratados.

DEDICATORIA

A mi Primo.... Sin ti nada de esto hubiera sido posible,

Tu amor, tus consejos, tu sabiduría, tu compañía, tu bendición, son siempre mi mejor
regalo,

te extraño en cada paso.

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer a Dios por haberme acompañado y guiado a lo largo de mi maestría, por haberme permitido llegar hasta este punto, haberme dado salud, paciencia y determinación para lograr mis objetivos, además de su infinita bondad y amor, por ser mi fortaleza en los momentos de debilidad y por brindarme una vida llena de aprendizajes, experiencias y sobre todo felicidad.

Le doy gracias al conjunto de personas que nombro como seres queridos, un conjunto único, formado por mi familia, mi novio, mis amigos, maestros y personas especiales en mi vida, por ser parte de mi vida representando con ello una unidad de amor y sinceridad, la cual me ha dado su mejor apoyo en todo momento y me ha brindado la oportunidad de tener una excelente vida. No podría estar más complacida con la confianza que han puesto sobre mí, día con día, gracias por siempre creer en mí. Este nuevo logro es en gran medida por todos Ustedes, hoy este proyecto que parecía ser enorme e interminable culmina, pero inician otras metas y planes, agradezco en gran medida, el tiempo, la confianza, la comprensión, el aprendizaje, la sabiduría, la amistad, el amor, las facilidades, la paciencia, la motivación, las oportunidades, las alegrías, la sabiduría y conocimiento compartido conmigo, por sus ejemplos de perseverancia y constancia, por sus consejos, sus valores, por la motivación constante, y muchas otras cosas más, que siempre me han dado.

Agradezco especialmente y con mucho cariño a mi Director de tesis, mis co-asesores de tesis, técnicos de laboratorios, profesores y colegas, de los cuales recibí confianza y apoyo, directa o indirectamente. Los quiero y los aprecio mucho, siempre los llevo en mi corazón.

Quisiera agradecer a la Universidad de Guanajuato por el apoyo que me ha brindado y a los laboratorios y personas que me prestaron su ayuda y equipos para la experimentación en la presente tesis, así como al cuerpo académico de química y tecnología del silicio de la división de ciencias naturales y exactas de la Universidad de Guanajuato quien me brindó instalaciones, conocimiento, apoyo y una segunda casa.

Dentro de los laboratorios que prestaron su ayuda estan los siguientes:

El Laboratorio Nacional de Caracterización de Propiedades Fisicoquímicas y Estructura Molecular UG-CONACYT

El laboratorio de análisis instrumental, Q. Fernando de Jesús Amezcua López del departamento de química de la DCNE

El laboratorio de química orgánica del Dr. Eduardo Peña

Al área de análisis instrumental del departamento de química de la División de Ciencias Naturales y Exactas, campus Guanajuato

Se agradece además el apoyo económico recibido a través de una beca de Conacyt para la realización del posgrado, con número (CVU) 919318. Proyecto realizado dentro del proyecto conacyt de ciencia básica CB284510, titulado: "Consolidantes híbridos (polisacáridos-alcoxisilanos) para la conservación de materiales constructivos silíceos y calcáreos de bienes patrimoniales"

Tabla de Abreviaturas

s	Segundo
mm	Micrómetro
m	Metro
mm	Milímetro
cm	Centímetro
ppm	Partes por millón
g	Gramos
mg /mgs	Miligramo /Miligramos
L	Litro
mL	Mililitro
mL	Microlitro
N	Newtón
V	Volumen
St	Stöber
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
QDs	Puntos Cuánticos
TGA	Análisis Termogravimétrico
DTA	Análisis Termogravimétrico Diferencial
DSC	Calorimetría de Barrido Diferencial
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
EDX	Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X
FTIR	Espectroscopía Infrarrojo con Transformada de Fourier
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
DOSY	Espectrometría Ordenada por Difusión
DRX	Dispersión de Rayos X
m	peso de la muestra
MAS	Magic Angle Spinning o Rotación de ángulo mágico
CP-MAS	Cross Polarization with Magic Angle Spinning o Rotación de ángulo mágico con polarización cruzada
Cal /Ca	Caliche
Com/C	Compañía
Sos/S	Sóstenes
DDA	Porcentaje o grado de desacetilación
DA	Porcentaje o grado de acetilación
TD	Transesterificación Directa
PR	Transesterificación usando el catalizador de Piers Rubinzstajn
HR	Humedad Relativa
H	Histéresis
θ	Ángulo de Contacto
γ	Energía libre superficial

TEOS	Tetraetoxisilano
TMOS	Tetrametoxisilano
MeTEOS	Metiltrietoxisilano
MeTMOS	Metilmetoxisilano
THEOS	Tetrakis-(2-hidroxietil)silano
MeTHEOS	Tris(2-hidroxietil)metil silano
BCF	Tris(pentafluorofenil)borano
APTES	Aminopropiletoxosilano
PDMS	Polidimetilsiloxano
Et	Etanol
EG	Etilenglicol
QUI	Quitosano
THEOS-QUI	Híbrido de Tetrakis-(2hidroxietil)silano con quitosano
MeTHEOS-QUI	Híbrido de Tris(2-hidroxietil)metil silano con quitosano
HCl	Ácido Clorhídrico
NaOH	Hidróxido de Sodio

Índice general

Sección	Nombre	Página
1	Introducción	1
1.1	Alcoxisilanos en la conservación arquitectónica de materiales pétreos	1
1.1.1	Conservación arquitectónica basada en el deterioro que sufren los materiales pétreos.	1
1.1.2	Consolidación	2
1.1.3	Los Alcoxisilanos	4
1.1.4	TEOS, aplicaciones, ventajas, desventajas y su uso en problemas de conservación arquitectónica	8
1.1.5	Alcoxisilanos en la conservación de materiales constructivos de origen calcáreo	11
1.2	Alcoxisilanos glicosilado-quitosano	16
1.2.1	Alcoxisilanos y polisacáridos	16
1.2.2	THEOS y MeTHEOS	16
1.2.3	El Quitosano	33
1.2.4	El novedoso sistema Silano-Quitosano	35
2	Justificación	39
3	Hipótesis	40
4	Objetivo General	40
5	Objetivos específicos	40
6	Metodologías	42
6.1	Consideraciones Generales	42
6.2	Síntesis y caracterización del THEOS y el MeTHEOS	44
6.2.1	Síntesis por Transesterificación Directa (TD)	44
6.2.2	Síntesis por transesterificación usando el catalizador de Piers Rubinstajn (PR)	46
6.2.3	Experimento de seguimiento de reacción de transesterificación directa de síntesis de THEOS empleando RMN de ²⁹ Si en solución	47
6.3	Extracción y caracterización del quitosano	48
6.3.1	Grado de desacetilación	50
6.3.1.1	Método potenciométrico	50
6.3.1.2	Método de lectura por FTIR	51
6.4	Síntesis de las formulaciones consolidante y/o hidrofugante THEOS-QUI y MeTHEOS-QUI	52
6.5	Estudio de la Interacción Silano-quitosano	54
6.6	Aplicación de las formulaciones conservadoras pétreas en las muestras de materiales constructivos síliceos y calcáreos de edificios históricos patrimoniales y sitio arqueológico	54
6.6.1	Muestras a estudiar	54
6.6.2	Tratamiento de las muestras	56

	6.6.3	Caracterización de muestras	57
6.7		Evaluación de los tratamientos consolidante/hidrofugante en las muestras pétreas	57
	6.7.1	Dispersión y penetración del consolidante/hidrofugante en las muestras tratadas	57
	6.7.2	Absorción de agua	58
	6.7.3	Evaluación de las propiedades consolidantes	58
	6.7.3.1	Dureza tipo Shore	58
	6.7.4	Evaluación de las propiedades hidrofugantes	59
	6.7.4.1	Determinación del Ángulo de contacto estático	59
	6.7.4.2	Energía libre superficial	59
	6.7.4.3	Ángulo de Contacto Dinámico	60
6.8		Pruebas antimicrobianas	61
7		Resultados y discusión	64
7.1		Síntesis y caracterización de los materiales precursores para las formulaciones conservadoras pétreas	64
	7.1.1	Síntesis y caracterización de THEOS y MeTHEOS	64
	7.1.1.1	Síntesis de THEOS por TD	64
	7.1.1.2	Seguimiento de reacción de THEOS por TD	70
	7.1.1.3	Síntesis de MeTHEOS por TD	74
	7.1.1.4	Síntesis de THEOS por PR	77
	7.1.1.5	Síntesis de MeTHEOS por PR	80
	7.1.1.6	Síntesis de mezclas THEOS-MeTHEOS por TD	82
	7.1.2	Extracción y caracterización de Quitosano	84
	7.1.2.1	Grado de desacetilación del quitosano	87
		7.1.2.1.1 Grado de desacetilación del quitosano por potenciometría	87
		7.1.2.1.2 Grado de desacetilación del quitosano por lectura en FTIR	89
7.2		Síntesis y caracterización de los materiales híbridos THEOS-QUI, MeTHEOS-QUI	90
	7.2.1	Estudio de la interacción silano-quitosano	98
	7.2.1.1	La hidrólisis de THEOS por RMN	98
	7.2.1.2	Estudio de interacción entre silano-quitosano	100
	7.2.3	Mecanismo de reacción entre quitosano y silano	106
	7.2.4	Experimento DOSY	109
	7.2.5	Características físicas de los híbridos en función de las diferentes relaciones de concentración silano-quitosano.	116
	7.2.6	Formulaciones elegidas	120
	7.2.7	Análisis SEM y EDX de películas THEOS-quitosano y MeTHEOS-quitosano	120
	7.2.8	Pruebas de solubilidad de las películas híbridas	126
	7.2.9	Estudio sobre la emisión de fluorescencia del híbrido silano-quitosano	126

	7.2.10	Pruebas de resistencia a la radiación UV de las películas THEOS-quitosano y MeTHEOS-quitosano	130
	7.2.11	Pruebas de resistencia a la degradación térmica	131
	7.2.12	Análisis térmicos de THEOS, MeTHEOS, quitosano e híbridos silanos-quitosano	140
	7.3	Aplicación de formulaciones híbridas silanos-quitosano a materiales pétreos silíceos y calcáreos y la evaluación de su desempeño.	146
	7.3.1	Caracterización de los materiales pétreos sin tratar y tratados con las formulaciones conservadoras pétreas	147
	7.3.1.1	Análisis por SEM y EDX	147
	7.3.1.2	Análisis FTIR/ATR a piedras con tratamiento y sin tratamiento	154
	7.3.1.3	Análisis RMN a piedras con tratamiento y sin tratamiento	161
	7.3.1.4	Determinación de las propiedades texturales por fisorción de nitrógeno a los materiales pétreos tratados y sin tratar	162
	7.3.2	Evaluación del desempeño de las formulaciones consolidante e hidrofugante aplicadas a los materiales pétreos silíceos y calcáreos estudiados	164
	7.3.2.1	Absorción de agua.	164
	7.3.2.2	Determinación de propiedades mecánicas de los materiales pétreos consolidados	165
	7.3.2.2.1	Determinación de la dureza	166
	7.3.2.2.2	Análisis Estadístico de los resultados de la determinación de Aumento de Dureza (Shore D) en función de las distintas variables.	169
	7.3.2.3	Evaluación de las propiedades hidrofugantes de los materiales tratados con la formulación basada en MeTHEOS-quitosano.	175
	7.3.2.3.1	Ángulo de contacto y energías libres superficiales.	175
	7.3.2.3.2	Determinaciones preliminares del ángulo de contacto	176
	7.3.2.3.3	Ángulo de contacto dinámico.	179
	7.3.2.3.4	Determinación del ángulo de contacto estático en diferentes líquidos.	181
	7.3.2.3.5	Análisis Estadístico de resultados de Ángulos de Contacto	186
	7.3.2.3.6	Energía libre superficial	190
	7.3.3	Actividad antimicrobiana	195
8		Conclusiones	196
9		Perspectivas	199
10		Bibliografías	201
		Apéndice A. Ejemplos de Cálculos realizados	211
		Apéndice B. Espectros, termogramas y gráficos de respaldo	220

Índice de imágenes

Figura	Nombre	página
1	Tipos y ejemplos de meteorización	1
2	Esquema de la función de un consolidante	2
3	Proceso Sol-Gel de alcoxisilanos en la conservación de la piedra	5
4	Esquemización de las diferencias entre consolidación e hidrofugación	6
5	Ruta sol-gel a pH alcalino y ácido. a)Proceso Sol-gel a pH básico, pH arriba de 7. b)Proceso Sol-gel a pH ácido-neutro, pH entre 2 y 7	12
6	Representación esquemática de los mecanismos propuestos para el proceso sol-gel dentro de los poros de la piedra	13
7	Uso del hidrógeno-tartrato y alcoxisilanos como fórmula consolidante de materiales calcáreos	14
8	Alcoxisilanos con doble funcionalidad en cadena lateral	14
9	Uso de alcoxisilanos con doble funcionalidad para consolidación de materiales calcáreos	15
10	Estructuras químicas similares a THEOS (a) 1,4,6,9-Tetraoxa-5silaspiro[4,4]nonano. (b)2,2-dimetoxi-1,3-dioxa-2-silaciclopentano. (c)Tetrakis(2-hidroxietyl)silano	17
11	Reacción de transesterificación directa para alcoxisilanos (relación silano-glicol (1:4))	18
12	Síntesis de alcoxisilanos neutros a partir de sílice con etilenglicol catalizada por aminas	19
13	Síntesis de THEOS a partir de fuentes de sílice biogénica con etilenglicol catalizada por bases fuertes	29
14	Síntesis de THEOS con el uso del catalizador de Piers Rubinsztajn	33
15	Estructura química del quitosano	33
16	Síntesis de THEOS por transesterificación directa	44
17	Síntesis de MeTHEOS por transesterificación directa	44
18	Esquema ilustrado de síntesis de THEOS por transesterificación directa	46
19	Síntesis de THEOS por transesterificación usando el catalizador de Piers Rubinsztajn (PR)	47
20	Procedimiento general de extracción de quitosano	49
21	Proceso para la elaboración de películas de quitosano al 0.5% en ácido acético al 1%	50
22	Determinación de grado de desacetilación por el método potenciométrico	51
23	Síntesis de las formulaciones consolidante e hidrofugante propuesta para la conservación de materiales pétreos.	52
24	a)Sitio Arqueológico "Cerro de los Remedios" en Comonfort Guanajuato b)Templo de la Compañía de Jesús c) Monumento al General Sostenes Rocha	55
25	Ángulo de avance y retroceso a)Superficies rugosas b)superficies homogéneas	61
26	Representación Gráfica de cuadrados del agar para experimentos de dispersión por	62

	disco impregnado. En la parte izquierda superior representación de Halo de inhibición por disco impregnado sobre la superficie del agar	
27	Esquema de reacción de THEOS por TD	65
28	Sistema de reacción típico para reacción de transesterificación	65
29	Visualización de la consistencia de THEOS procedente de varias reacciones por TD	66
30	Espectro Infrarrojo de THEOS en rojo y TEOS en negro	67
31	Espectro de RMN de ^{29}Si de THEOS en verde y TEOS en azul	68
32	Posibles productos obtenidos de la reacción de TEOS a THEOS por TD	69
33	Espectro de RMN de ^{29}Si de la muestra TH1, tomada al tiempo que existió la primera gota de destilado en la reacción	70
34	Espectro de RMN de ^{29}Si de la muestra TH2, tomada 3 horas después de la primera gota de destilado en la reacción	71
35	Espectro de RMN de ^{29}Si de la muestra TH3, tomada 7 horas después de la primera gota de destilado en la reacción	71
36	Espectro de RMN de ^{29}Si de la muestra TH4, tomada 10 horas después de la primera gota de destilado en la reacción	72
37	Espectro de RMN de ^{29}Si de la muestra TH5, tomada 16 horas después de la primera gota de destilado en la reacción	72
38	Espectro de RMN de ^{29}Si de la muestra tomadas en la reacción de TD de THEOS. Tomadas a las 0 horas, 3 horas, 7 horas, 10 horas y 16 horas después de la primera gota de destilado en la reacción (TH1-TH5 respectivamente)	73
39	Esquema de reacción de MeTHEOS por TD	74
40	Visualización de la consistencia de MeTHEOS procedente de varias reacciones de TD	74
41	Espectro Infrarrojo de MeTHEOS en rojo y MeTEOS en negro.	75
42	Espectro de RMN de ^{29}Si de MeTEOS en verde y MeTHEOS en café	76
43	Comparación de productos de TD, THEOS y MeTHEOS en distintas síntesis	76
44	Esquema de reacción de THEOS por PR	77
45	Comparación de productos de TD con productos de PR, THEOS y MeTHEOS	77
46	Espectro de RMN de ^{29}Si de THEOS por PR	78
47	Espectro de RMN de ^{29}Si de THEOS por TD	78
48	Comparación de Espectros de THEOS por PR en rojo y THEOS por TD en azul	79
49	Esquema de reacción de MeTHEOS por PR	80
50	Espectro de RMN de ^{29}Si de MeTHEOS por PR	80
51	Mecanismo de reacción propuesto para la síntesis de silanos como THEOS con el catalizador de Piers Rubinsztajn	81
52	Esquema de reacción de síntesis de THEOS-MeTHEOS por TD	82
53	Comparación de THEOS-MeTHEOS por TD, THEOS por TD y THEOS por PR.	83
54	Espectro de RMN de ^{29}Si de THEOS-MeTHEOS	83
55	Imágenes de proceso de extracción de Quitosano	84
56	Espectro FTIR-ATR del quitosano. En rojo quitosano en polvo, en azul película de quitosano desprotonada y en negro película de quitosano sin desprotonar. En la Tabla verde las asignaciones para quitosano	85
57	Espectro de RMN de sólidos de ^{13}C de quitosano	86

58	Imágenes de proceso de determinación de grado de desacetilación de Quitosano por método potenciométrico.	87
59	Gráfica de pH vs mL de solución valorante, en la determinación potenciométrica del %DDA del quitosano. En rojo se encuentran los puntos de inflexión de la valoración	88
60	Espectro FTIR-ATR en absorbancia de una película Quitosano	89
61	Comparación de consistencia física entre precursores THEOS y MeTHEOS (a las afueras) y de híbridos THEOS-quitosano y MeTHEOS-quitosano (al centro).	91
62	Fomulaciones híbridas MeTHEOS-quitosano, utilizando quitosano extraído	92
63	Consistencia física y coloración de las difrentes formulaciones híbridas silano-quitosano, a)Formulación 14, b) Formulación 11, c) Formulación 12, d) Formulación 13, e) Formulación 13.5	92
64	Espectro Infrarrojo de THEOS-Quitosano	93
65	Espectro Infrarrojo de MeTHEOS-Quitosano	94
66	Espectro de ^{29}Si de la mezcla THEOS-Quitosano en D_2O (referencia $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{O}$, 6.54 ppm)	95
67	Espectro de RMN de ^{29}Si (MAS) de película de THEOS-Quitosano	95
68	Espectro de sólidos CP-MAS de ^{29}Si de THEOS-Quitosano (Película de THEOS-Quitosano (formulación 13.5)	96
69	Espectro de RMN CP-MAS de ^{13}C en sólido de una película de THEOS-Quitosano	96
70	Espectro de sólidos CP-MAS de ^{29}Si de MeTHEOS-Quitosano (Película MeTHEOS-Quitosano (formulación 13)	97
71	Espectro de RMN CP-MAS de ^{13}C en sólido de una película de MeTHEOS-Quitosano	97
72	Espectro de RMN de ^{29}Si en solución de THEOS en D_2O	99
73	Espectro de RMN de ^{13}C en solución de THEOS en D_2O	99
74	Espectro de RMN de ^1H en solución de THEOS en D_2O	100
75	Espectro de RMN de ^{13}C en estado sólido (CP-MAS) del Quitosano	101
76	Espectro de RMN de ^{13}C (CP-MAS) en estado sólido de THEOS-Quitosano	102
77	Comparación de espectros de RMN de Sólidos de ^{13}C de THEOS-QUI en rojo y Quitosano en azul	103
78	Espectro de RMN de ^{13}C en solución de Etilenglicol en acetona-d.	104
79	Espectro de RMN de ^{13}C en estado sólido de película de THEOS-QUI lavado	105
80	Comparación de espectro de RMN de ^{13}C en estado sólido de THEOS-QUI lavado (negro) y no lavado (rojo)	105
81	Espectro de RMN de ^{13}C en estado sólido de película de MeTHEOS-QUI lavado	106
82	Primer paso del Mecanismo de Interacción entre THEOS-QUI: Hidrólisis del Silano	107
83	Segundo paso del Mecanismo de Interacción entre THEOS-QUI: Condensación de quitosano con el ácido ortosilicico	107
84	Tercer paso del Mecanismo de Interacción entre THEOS-QUI: Formación de la red siloxano	108
85	Comparación de espectros de protón obtenidos cada 25 minutos de THEOS-QUI	109
86	Comparación de espectros de protón obtenidos cada 25 minutos de THEOS-QUI, acercamiento a señal en 0.97 ppm	110
87	Comparación de espectros de protón obtenidos cada 25 minutos de THEOS-QUI,	111

	señales entre 0 y 5 ppm	
88	Experimento DOSY de THEOS-QUI a t0 (0 minutos)	112
89	Experimento DOSY de THEOS-QUI a t1 (25 minutos)	113
90	Experimento DOSY de THEOS-QUI a t2 (50 minutos)	114
91	Experimento DOSY de THEOS-QUI a t3 (75 minutos)	115
92	Experimento DOSY de THEOS-QUI a t4 (100 minutos)	115
93	Detalles de las características físicas de los geles THEOS-QUI cuando se varía la cantidad de THEOS	117
94	Consistencia y sinéresis de los geles THEOS-QUI, con THEOS variable	117
95	Características física de los geles THEOS-QUI, variando la cantidad de quitosano	118
96	Películas de los híbridos THEOS-QUI y MeTHEOS-QUI con distintas relaciones de concentración silano-quitosano	119
97	Películas de híbridos THEOS-QUI y MeTHEOS-QUI con distintas formulaciones en las que se varió la concentración de quitosano	120
98	Gráfico de concentración de elementos en películas de QUI, THEOS-QUI y MeTHEOS-QUI analizadas por EDX.	123
99	Gráfico de concentración de elementos en una película de THEOS-MeTHEOS-QUI analizadas por EDX	125
100	Soluciones de quitosano bajo luz UV. Solución calentada (izquierda) y sin calentar (derecha)	126
101	Geles de THEOS-QUI (izquierda) y de THEOS (derecha) bajo luz UV	127
102	Exoesqueleto de camaron, películas de quitosano, THEOS-QUI y MeTHEOS-QUI bajo luz UV	127
103	Piedra tratada con THEOS-QUI bajo luz UV	128
104	Espectro de Emisión de fluorescencia de distintas soluciones a base de quitosano	129
105	Espectros FTIR/ATR de películas de THEOS-QUI expuestas a diferentes tiempos a radiación UV	130
106	Espectros FTIR/ATR de películas de MeTHEOS-QUI expuestas a diferentes tiempos a radiación UV	130
107	Espectros FTIR/ATR de películas de MeTHEOS-QUI expuestas a radiación UV. Espectros comparativos (inicial y obtenido a varias horas de irradiación)	131
108	Comparación de espectros FTIR de películas de THEOS-QUI y MeTHEOS-QUI a 25 °C.	132
109	Espectro FTIR de la película THEOS-QUI a 25 °C	133
110	Espectro FTIR de la película THEOS-QUI a 350 °C	134
111	Comparación de espectros FTIR de películas de THEOS-QUI de 25 °C a 600 °C	135
112	Espectro FTIR de la película MeTHEOS-QUI a 25 °C	136
113	Espectro FTIR de la película MeTHEOS-QUI a 350 °C	137
114	Espectro FTIR de la película MeTHEOS-QUI a 700 °C	138
115	Comparación de espectros FTIR de películas de MeTHEOS-QUI de 25 °C a 700 °C	139
116	Análisis Térmicos (TGA/DSC/DTA) de THEOS	140
117	Análisis Térmicos (TGA/DSC/DTA) de MeTHEOS	141
118	Análisis Térmicos (TGA/DSC/DTA) de la película de Quitosano	142
119	Análisis Térmicos (TGA/DSC/DTA) de la película THEOS-Quitosano	143
120	Análisis Térmicos (TGA/DSC/DTA) de la película MeTHEOS-Quitosano	144

121	Análisis Térmicos (TGA/DSC/DTA) de la película THEOS-MeTHEOS-Quitosano	145
122	Proceso de impregnación con brocha empleando las formulaciones para consolidar y/o hidrofugar los materiales pétreos silíceos y calcáreos	147
123	Gráfico de concentración de % atómico de elementos en muestras de piedra Caliche analizadas por EDX	149
124	Gráfico de concentración de % atómico de elementos en muestras de piedra Compañía analizadas por EDX	151
125	Gráfico de concentración de % atómico de elementos en muestras de piedra Sóstenes analizadas por EDX	153
126	Espectro FTIR-ATR de piedra caliche sin tratar	155
127	Espectro FTIR-ATR de piedra caliche consolidada	155
128	Espectro FTIR-ATR de piedra caliche hidrofugada	156
129	Comparación de espectros FTIR-ATR de piedras caliche, sin tratar, consolidada e hidrofugada	156
130	Espectro FTIR-ATR de piedra compañía sin tratar	157
131	Espectro FTIR-ATR de piedra compañía consolidada	157
132	Espectro FTIR-ATR de piedra compañía hidrofugada	158
133	Comparación de espectro FTIR-ATR de piedras compañía, sin tratar, consolidada e hidrofugada	158
134	Espectro FTIR-ATR de piedra sóstenes sin tratar	159
135	Espectro FTIR-ATR de piedra sóstenes consolidada	159
136	Espectro FTIR-ATR de piedra sóstenes hidrofugada	160
137	Comparación de espectros FTIR-ATR de piedras sóstenes, sin tratar, consolidada e hidrofugada	160
138	Espectro de RMN de ²⁹ Si en estado sólido de polvo de canteras Compañía y Sóstenes	161
139	Histograma de distribución normal del incremento de dureza después del tratamiento con las formulaciones consolidantes.	169
140	Gráfico ANOVA. Medias aritméticas con valor t de Student para el grado de desacetilación	170
141	Gráfico ANOVA. Medias aritméticas con valor t de Student para las distintas formulaciones	170
142	Gráfico ANOVA. Medias aritméticas con valor t de Student para el tipo de piedra	171
143	Comparación de varias escalas de dureza.	174
144	Gráfico de valores previos de ángulo de contacto con agua para formulaciones 13 y 14	176
145	Material pétreo después del tratamiento con a) formulación 13, b) formulación 13.5, c) formulación 14	177
146	Representación de medición de ángulo de contacto dinámico por ambos lados de la gota	179
147	Representación de medición de ángulo de contacto estático por ambos lados de la gota	181
148	Gráfico de distribución de mediciones de ángulo de contacto	187
149	Gráfico ANOVA y comparativo de medias con valor t para tipo de solvente	187
150	Gráfico ANOVA y comparativo de medias con valor t para %DDA	188
151	Gráfico ANOVA y comparativo de medias con valor t para el tipo de piedra	188

152	Gráfico ANOVA y comparativo de medias con valor t para distintas formulaciones con quitosano extraído	189
153	Gráficas de energías libres superficiales expresadas en mN/m según distintos factores, con teoría ácido-base y teoría Owens.	193
154	Gráfico comparativo de Energía libre superficial promedio expresada en mN/m según la formulación empleada, usando formulaciones con %DDA variables de quitosano extraído (1, 2 y 3) y quitosano comercial (13 y 14).	194

Índice de tablas

Tabla	Nombre	Página
1	Preparación de las diferentes formulaciones consolidantes o hidrofugantes silano-quitosano para materiales pétreos	53
2	Composición mineralógica de los materiales pétreos materia de estudio.	55
3	Coefficientes de Difusión obtenidos de Experimentos DOSY a distintos tiempos.	116
4	Análisis SEM y EDX de películas de Quitosano, THEOS-QUI y METHEOS-QUI.	121
5	Análisis SEM y EDX de la película de THEOS-MeTHEOS-QUI.	124
6	Prueba de solubilidad de la película de THEOS –QUI y quitosano.	126
7	Asignación de señales en el espectro FTIR de la película de THEOS –QUI a 25 °C.	133
8	Asignación de señales en el espectro FTIR de la película de THEOS –QUI a 350 °C.	134
9	Asignación de señales en el espectro FTIR de la película de THEOS –QUI a 600 °C.	135
10	Asignación de señales en el espectro FTIR de la película de MeTHEOS –QUI a 25 °C.	136
11	Asignación de señales en el espectro FTIR de la película de MeTHEOS –QUI a 350 °C.	137
12	Asignación de señales en el espectro FTIR de la película de MeTHEOS –QUI a 700 °C.	138
13	Resultados condensados de Análisis Térmicos a distintos compuestos	146
14	Análisis SEM/EDX de Caliche sin tratamiento, con consolidante y con hidrofugante.	148
15	Análisis SEM/EDX de Compañía sin tratamiento, con consolidante y con hidrofugante.	150
16	Análisis SEM/EDX de Sóstenes Rocha sin tratamiento, con consolidante y con hidrofugante	152
17	Análisis por fisiorción de nitrógeno a materiales sin tratar y tratados	162
18	Porcentaje de Absorción de agua en piedras con tratamiento conservador y sin tratamiento	165
19	Resumen de resultados del porcentaje de aumento de Dureza Shore en piedras con tratamiento consolidante (formulación 13.5) y consolidante-hidrofugante (formulación 14).	166
20	Resultados de Aumento de Dureza en porcentaje, en piedras con tratamiento conservador con formulaciones 1, 2 y 3.	168
21	Resultados de Dureza en distintas unidades (Shore, Vickers y Brinell), en piedras con tratamiento conservador y sin tratamiento, con formulaciones 1, 2 y 3.	172
22	Resultados de Dureza en distintas unidades (Brinell y Mohs), en piedras con tratamiento conservador y sin tratamiento, con formulaciones 1, 2 y 3.	173
23	Resultados de Ángulo de contacto preliminar de los materiales pétreos tratados con formulaciones 1, 2 y 3 .	178

24	Resultados de Ángulo de contacto dinámico, con solvente agua, en equipo a materiales pétreos tratados con formulación 13 y 14.	179
25	Resultados de mediciones de ángulo de contacto estático empleando agua en los materiales pétreos tratados con formulaciones 1, 2 y 3.	182
26	Resultados de mediciones de ángulo de contacto estático empleando formamida en los materiales pétreos tratados con formulaciones 1, 2 y 3.	183
27	Resultados de mediciones de ángulo de contacto estático empleando diyodometano en los materiales pétreos tratados con formulaciones 1, 2 y 3.	185
28	Energías libres superficiales de materiales pétreos tratados con formulaciones 13 y 14, obtenidas por el método de Owens y Ácido-Base.	190
29	Energías libres superficiales de materiales pétreos tratados con formulaciones 1, 2 y 3, obtenidas por el método de Owens y Ácido-Base.	191
30	Porcentaje de Inhibición de diferentes Soluciones	195

1. Introducción

1.1 Alcoxisilanos en la conservación arquitectónica de materiales pétreos

1.1.1 Conservación arquitectónica basada en el deterioro que sufren los materiales pétreos.

Las edificaciones patrimoniales, así como todo en este mundo (seres vivos, objetos, creencias, entidades, entre otros), sufren deterioro, el cual puede ser provocado por el paso del tiempo, accidentes, condiciones climáticas, microorganismos (y/o enfermedades, en el caso de seres vivos), uso cotidiano, condiciones de almacenamiento, mantenimiento que se haya prestado, entre otras. En el caso las edificaciones éstas sufren un tipo específico de destrucción, la meteorización, que es el deterioro de materiales sólidos a causa de agentes químicos, físicos o biológicos. [1] Algunos ejemplos de meteorización en las construcciones se manifiestan como diversos procesos de expansión y contracción, repetidos ciclos de congelamiento y fusión del agua, sales que al hidratarse se expanden contra las paredes de los poros, efectos de dilatación térmica, fractura de la roca, hidrólisis de los silicatos y aluminosilicatos componentes del material que derivan en cambios en la composición de sus minerales, humedad, agentes contaminantes y microorganismos. [1] (Figura 1)

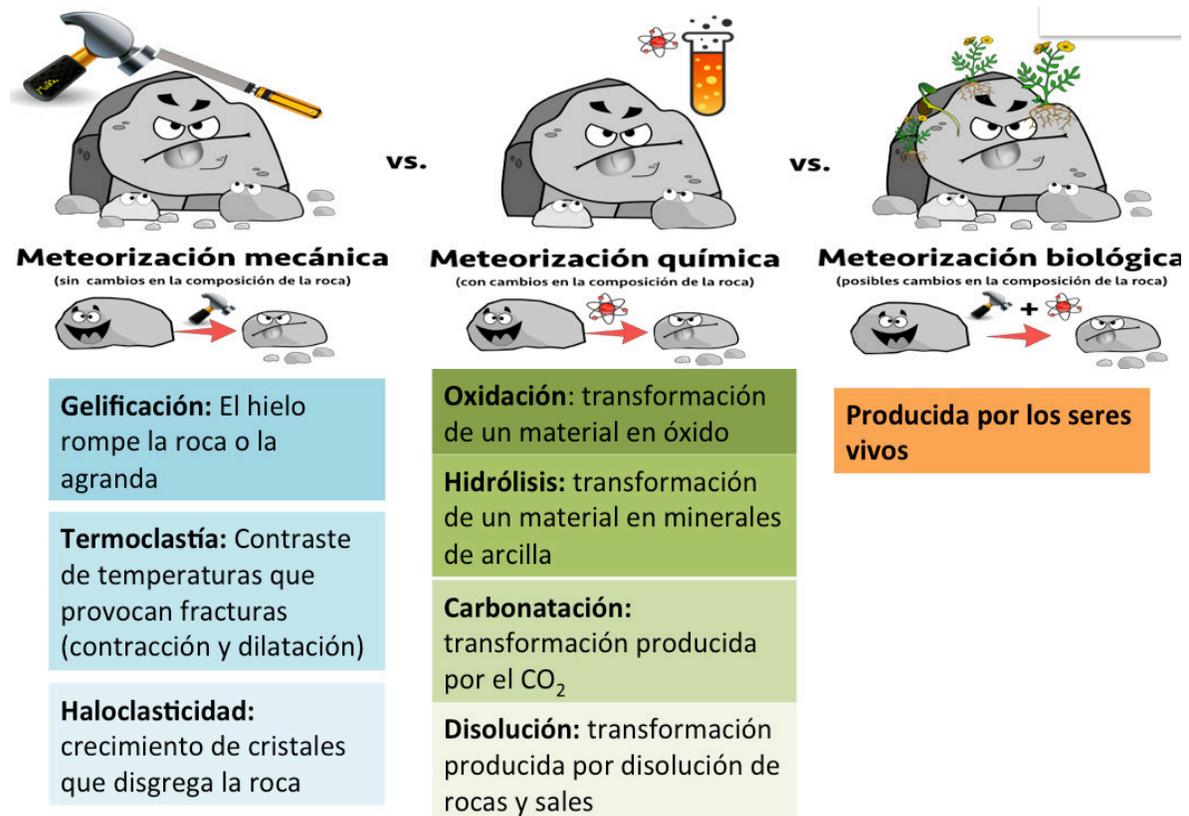


Figura 1. Tipos y ejemplos de meteorización. Parte de la imagen ha sido tomada de [2]

En general existen 2 procesos de alteración que se desarrollan en edificios y monumentos históricos patrimoniales: 1) naturales, tienen que ver con la misma roca y 2) artificiales y/o antropogénicos, se caracterizan por estar relacionados con el ambiente específico urbano. [1]

Debido al deterioro de edificaciones, se ha tenido la necesidad de conservar aquellas de carácter histórico invaluable y un tipo conservación para los materiales pétreos es la consolidación, la cual no es una solución “mágica” para conservar cualquier tipo de piedra, sino que es necesario conocer la naturaleza y características propias del material. [1] De manera condensada se puede decir que una combinación de varios factores degradativos diferentes (intemperismo natural, contaminación del aire, etc.) causan la pérdida irreparable de las piedras de construcción históricas y estas se pueden preservar a través de la consolidación. [3] La consolidación, así como los tratamientos hidrofugantes, se consideran procesos dinámicos dentro de la conservación arquitectónica.

1.1.2 Consolidación

Según la Real Academia de la Lengua Española, la palabra consolidar viene del latín *consolidāre* y significa dar firmeza y solidez a algo, así como reunir, volver a juntar lo que antes se había quebrado o roto, [4] en el caso de los sitios arquitectónicos se habla de la consolidación de los materiales pétreos. Los tratamientos de conservación (consolidantes e hidrofugantes) se aplican como fluidos de baja viscosidad que pueden incluir agua, disolventes orgánicos y generalmente un catalizador organometálico de hidrólisis. [5]

En general la función ideal de un material consolidante es, fortificar las piedras debilitadas por el tiempo y factores ambientales mientras se protege la superficie de las mismas contra el ataque de los contaminantes atmosféricos y el acceso del agua (material considerado como el principal agente de deterioro pétreo) por medio del llenado de grietas y fisuras, así como de la formación de una película coherente que cubra tanto la superficie como los poros del material, con el fin de dar mayor cohesión, resistencia y firmeza al material pétreo. [1] (Figura 2).

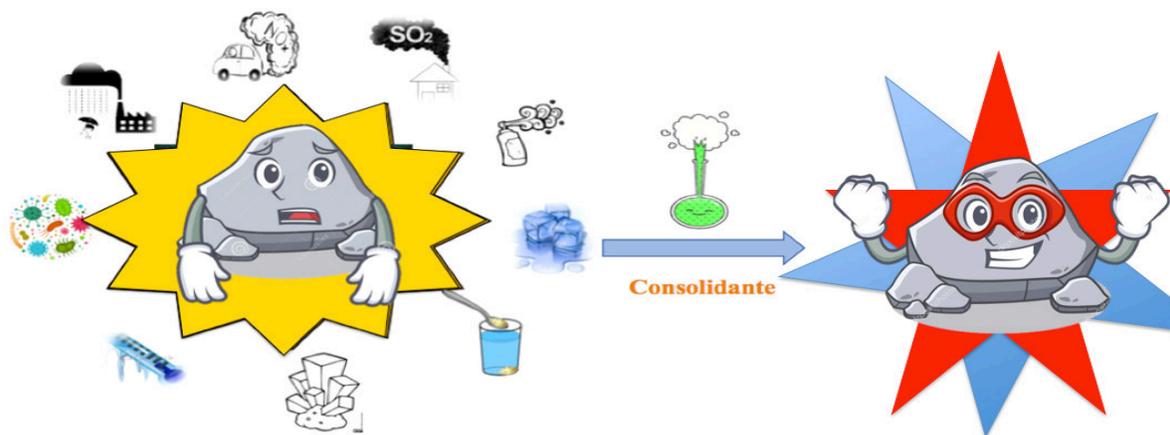


Figura 2. Esquema de la función de un consolidante.

Los tratamientos de consolidación superficial de los materiales pétreos persiguen la restitución, en la medida de lo posible, de la cohesión mecánica superficial perdida, buscando la máxima penetración del compuesto químico, la adhesión entre la zona alterada y sana de la piedra, y evitando la formación de películas gruesas superficiales. [6] Para estos tratamientos se debe tener en cuenta evitar poner en riesgo las características y propiedades naturales hasta donde sea posible de los materiales a estudiar. Por lo que el material protector ideal debe ser duradero, transparente, fácil de usar, no tóxico, removible y compatible, y evitar causar nuevos problemas. También debe ser eficiente y estable. Además, dado que la humedad y el agua de lluvia pueden causar el deterioro de la piedra, el material protector debe ser altamente hidrofóbico. Es vital, que el material protector que se ha generado en la superficie también deba asegurar la transpiración de la piedra de lo contrario, el agua que queda en el interior del sustrato dañará la piedra, al presentarse entre otros, ciclos de congelamiento y enfriamiento que redundarán en grandes esfuerzos mecánicos en el interior del material pétreo. [7] Todo lo anterior, quiere decir que este proceso debería de “frenar” el desgaste en la superficie del mineral y protegerlo de la degradación por la exposición a la atmósfera que la circunda, por lo que el compuesto químico utilizado debe de presentar buenos niveles de penetrabilidad en los poros de la piedra y adherirse a la superficie de la misma, así como mantener las propiedades de la piedra respecto al transporte de agua además de aumentar su hidrofobicidad; de esta forma se puede minimizar la absorción de agua y evitar los problemas asociados a los ciclos de hielo y deshielo y cristalización de sales. Un requisito adicional y de suma importancia de un proceso de conservación ideal es el de mantener la estética de la piedra. [8]

Los requisitos referidos son muy difíciles de cumplir dada la heterogeneidad de los materiales pétreos, diferente mineralogía, porosidad, tamaño de la superficie a tratar. En resumen, no existe un consolidante universal, debe elegirse aquel que mejor se ajuste a las características específicas de la piedra. [8]

Los consolidantes que tradicionalmente se han usado en la conservación arquitectónica se clasifican de diferentes maneras, de acuerdo a sus propiedades químicas, pudiéndose dividir en cuatro grupos principales: materiales inorgánicos, polímeros orgánicos sintéticos, ceras y alcoxilanos.

En el caso de los materiales inorgánicos su comportamiento se fundamenta en desarrollar una nueva fase similar en composición con la matriz de la piedra a la que habría de unirse, sin embargo, los éxitos alcanzados al consolidar materiales areniscos con compuestos inorgánicos fueron reducidos y en algunos casos se vieron acelerados los procesos de deterioro. [1] Estos además suelen generar cambios cromáticos en la piedra y provoca la aparición de sales. [8]

Para los polímeros orgánicos se sabe que el polímero se va depositando en huecos y poros mientras se evapora el disolvente o bien se aplican moléculas orgánicas monoméricas y se polimerizan una vez que se encuentran dentro de los poros y huecos de la piedra presentando excelentes cualidades adhesivas, sin embargo, muchos de ellos son degradados por el oxígeno y la radiación ultravioleta. [1, 8]

Por otro lado, las ceras son los consolidantes más antiguamente usados ya que se usaban con fines de protección por repelencia al agua y pueden llegar a incrementar la resistencia de las piedras porosas, a pesar de ello se tiene una tendencia a que los materiales consolidados se reblandezcan con altas temperaturas. [1, 6]

Después de años de investigación, de sustancias químicas ensayadas (cera de abeja, acrilatos, resinas epóxicas, etc.) y de observación de resultados, los alcóxidos de silicio o alcoxisilanos, han demostrado ser de los mejores consolidantes que se tienen en la actualidad, pero como en todos los casos, con sus ventajas y sus limitaciones.

1.1.3 Los Alcoxisilanos

La consolidación de la piedra natural con materiales a base de alcoxisilano se ha convertido en una práctica bastante común entre los conservadores y restauradores en los últimos 40 años. [5] Los alcoxisilanos son una familia de sustancias monoméricas que reaccionan con el agua en presencia de un catalizador para formar polisiloxanos y/o sílice o alquilpolisiloxanos, según el compuesto de partida. [1] Dicho de otra forma los consolidantes o hidrofugantes a base de alcoxisilanos reaccionan con el agua líquida y el vapor de agua almacenado en el sistema de poros de la piedra, así como el vapor de agua en la atmósfera, depositando un polímero de dióxido de silicio hidratado (gel de sílice) dentro de la piedra deteriorada o sobre su superficie. Por lo tanto, idealmente, un gel de SiO_2 amorfo reemplaza el aglutinante original perdido durante los procesos de meteorización, reconectando los granos minerales sueltos. El resultado suele ir acompañado de un aumento apreciable en la resistencia de la piedra. [5] Los alcoxisilanos al ser fluidos de baja viscosidad, pueden aplicarse sobre la superficie con una brocha o en spray y el compuesto es absorbido en los poros de la piedra por acción capilar, entonces comienza el proceso de gelificación. El polímero resultante tiene una estructura de enlaces Si-O, similar a un vidrio amorfo de baja temperatura, muy fuerte y con elevada estabilidad térmica y resistente a la oxidación y a la radiación ultravioleta. Los grupos funcionales alcóxido enlazados al átomo central de silicio se pueden intercambiar por grupos alquilo que no reaccionan y que aportan propiedades hidrófobas al producto final. [8] En pocas palabras, la química de estos procesos de consolidación e hidrofugación se encuentran fundamentadas en la ciencia y tecnología del método sol-gel que ocurre de manera compleja en el interior o en la superficie del material deteriorado a consolidar o hidrofugar.

Los alcoxisilanos empleados comúnmente para consolidar e hidrofugar materiales pétreos son los siguientes: el tetraetoxisilano (TEOS), tetrametoxisilano (TMOS), el metiltrietoxisilano (MeTEOS) y el metiltrimetoxisilano (MeTMOS), los cuales fueron sintetizados por Ebelman en 1846 y Ladenberg en 1874 a partir del tetraclorosilano (SiCl_4) que fue sintetizado por Berzelius en 1824, sin embargo antes de que estos compuestos empezaran a utilizarse como unidad fundamental y base de una nueva química, tuvieron que pasar casi 100 años. Ya en 1861 Hoffmann sugirió la existencia de “éter silícico” una forma de (TEOS) en la fórmula utilizada para consolidar. [8] A excepción del TMOS y MeTMOS, los alcoxisilanos mencionados son líquidos no son tóxicos dadas

sus bajas presiones de vapor y generan alcoholes no tóxicos durante el proceso de polimerización, por ejemplo el TEOS tiene una presión vapor de 1.50 mmHg a 20 °C, que es muy baja comparándola con la del cloroformo de 159.6 mmHg a la misma temperatura, por otra parte el THEOS tiene una presión vapor menor a 1 mmHg a 25 °C, estos alcoxisilanos generan etanol durante el proceso de polimerización. [9, 10, 11]

Los alcóxidos de silicio citados han tenido un lugar preponderante ya que entre otras ventajas, como resultado del proceso sol-gel (que se aplica entre otras cosas a la elaboración de materiales cerámicos mediante la formulación de una solución, gelificación de dicha solución y remoción del disolvente) [12] que ocurre en el interior de la piedra deteriorada, se deposita sílice amorfa (SiO₂) que al adherirse en el interior del material puede devolver la cohesión perdida de la piedra siendo esto positivo para mejorar su resistencia mecánica. [13] Esto es posible gracias al proceso de polimerización de estos alcoxisilanos monoméricos líquidos, que como se ha indicado se conoce como proceso o método sol-gel, el cual es un fenómeno que ocurre a temperatura ambiente y en presencia de agua o disolventes. Los monómeros inorgánicos en disolución acuosa reaccionan para formar partículas coloidales (el sol), las cuales se agregan mediante la formación de enlaces y quedan en suspensión, finalmente, sufren un proceso de gelificación por la formación de redes interconectadas. Con el tiempo las partículas y las especies de sílice condensadas se unen para formar una red tridimensional, formando así el gel que se ajusta al molde que lo contiene. Otras etapas de este proceso incluyen el envejecimiento, el secado o pérdida de disolvente y la densificación, o formación de una cerámica densa, y finalmente, el proceso de consolidación. [8] Cuando se aplica el consolidante o hidrofugante al material pétreo deteriorado, el mecanismo de hidrólisis y condensación que se lleva a cabo tiene que ver con las reacciones típicas propuestas en el proceso sol-gel y se pueden ilustrar esquemáticamente en la figura 3. Este proceso se puede dividir en tres pasos: Paso uno: hidrólisis del alcoxisilano, paso dos: poli-condensación de los monómeros inorgánicos, durante este paso se forma la red tridimensional sólida y el paso tres ocurre cuando la hidrólisis no es completa y aun así ocurre la condensación de monómeros, generalmente este paso se considera insignificante. [14, 15]

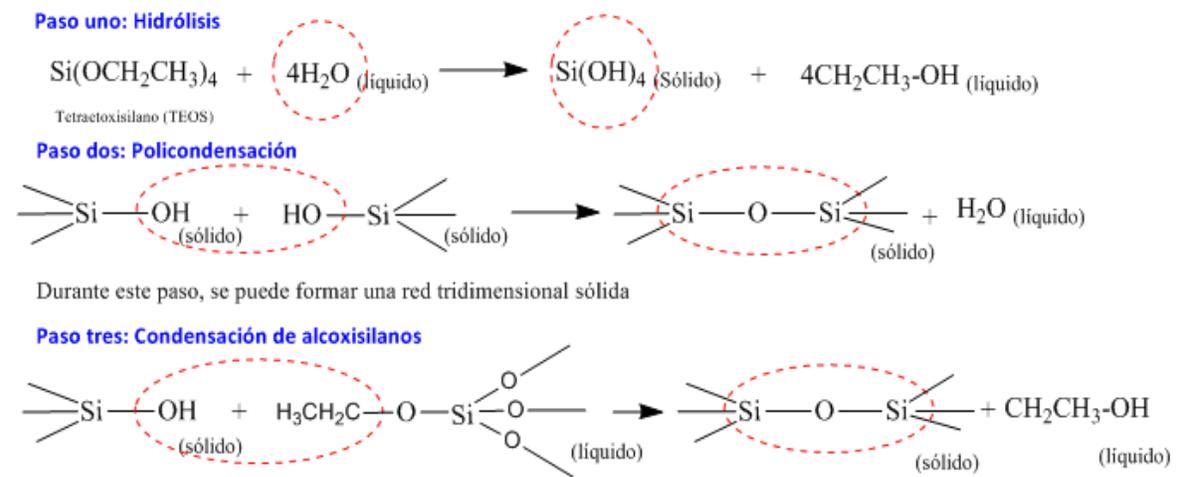


Figura 3. Proceso Sol-Gel de alcoxisilanos en la conservación de la piedra. Modificado de [14]

Otra ventaja es que los productos de la reacción de este consolidante son de la misma naturaleza que las rocas silíceas (arsénicas, canteras y granitos) y son en teoría, capaces de formar enlaces siloxano con la matriz mineral deteriorada del material, [1] esto lo logran durante el proceso de polimerización ya que tienen la capacidad de reaccionar con el agua presente en la superficie de la piedra para formar enlaces $(\text{Si-O})_n$ con los grupos hidroxilo en la superficie de la misma, justo como se menciona anteriormente. [8]

Mientras que la consolidación con alcoxisilanos mejorará la resistencia mecánica del material en cuestión ya que vendrá a restituir la cohesión pérdida del material pétreo en cuestión, debido a que actuará entre los poros y grietas del mismo formando enlaces derivados de la condensación entre silanoles reactivos (provenientes de los alcoxisilanos) y los grupos hidroxilos expuestos del material constructivo, la hidrofugación, que es la acción y efecto de evitar el ingreso del agua, [4] en el material en cuestión, reflejará su efecto en la superficie del material ya que será una capa protectora del mismo (Figura 4). En otras palabras un tratamiento hidrofóbico típico tiende a formar una película protectora en la superficie de la piedra que evita la penetración del agua sin aumentar la cohesión de la piedra, [3] por lo tanto, no se esperan cambios importantes en la dureza de la piedra con este tipo de tratamiento, sin embargo sí proporciona protección a la piedra propiciando un cambio deseable en la composición mineralógica de la misma, ya que modifica o encapsula la presencia de arcillas expandidas y minerales hinchables (Caolinita, moscovita, etc.) que absorben y retienen más agua, que de otro modo acelerarían el proceso de descomposición. [16] Ambos tratamientos tienen un efecto positivo en el componente pétreo

La hidrofugación es un caso especial de consolidación, consiste en aplicar de igual manera una sustancia modificadora de la superficie conteniendo un grupo hidrofóbico, en este trabajo particular se usa un grupo metilo que está unido directamente al átomo de silicio. Una característica importante que deben cumplir los hidrofugantes es que el material protegido después de ser tratado debe ser capaz de “respirar”, situación que permiten los recubrimientos superficiales obtenidos de los alcoxisilanos. [17]

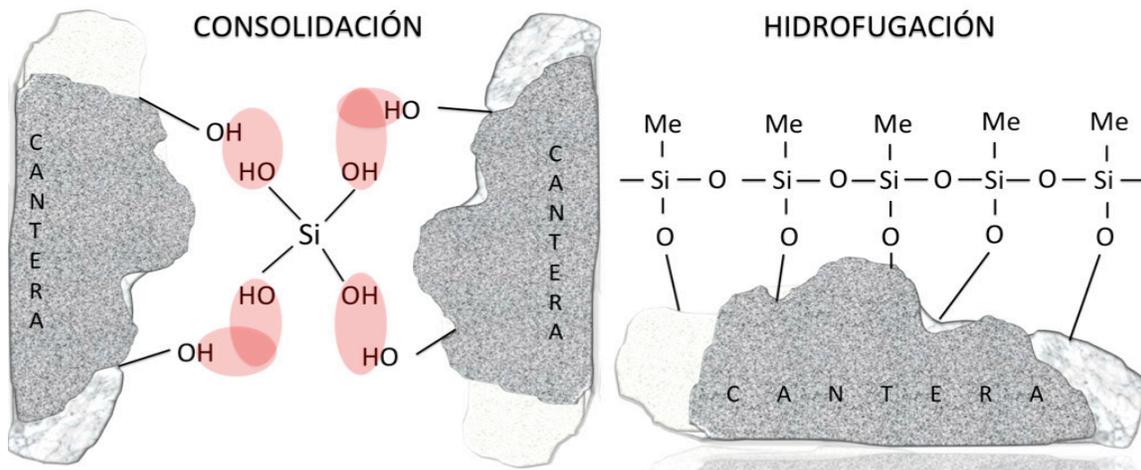


Figura 4. Esquemización de las diferencias entre consolidación e hidrofugación. Modificado de [1]

Independientemente de su uso la matriz sol-gel de sílice ha llamado mucho la atención debido a su rigidez física, inercia química y estabilidad térmica. [18] Sin embargo tiene ciertas limitaciones que se derivan de la escasa solubilidad de sus precursores en agua, pues se requiere la adición de disolventes orgánicos (metanol o etanol) para su manejo. [19] Como resultado la matriz resultante tiene poca biocompatibilidad. [18]

El problema de la solubilidad en agua se ha intentado resolver cuando se aplica en el consolidante en lugar de los alcoxisilanos comunes, el *tetrakis*-(2-hidroxietil)-ortosilicato (THEOS), [19] un precursor de sílice completamente soluble en agua, teniendo en el un consolidante adecuado para materiales de origen silíceo. Por lo tanto, se espera que el THEOS al igual que los alcoxisilanos usados comúnmente pueda proteger de manera efectiva las piedras como la arenisca y el granito, sin embargo, no lo haría de manera efectiva con las piedras de origen calcáreo como las rocas cuya composición es en base a carbonato de calcio. [20] Para resolver este problema se busca biocompatibilizar el THEOS con quitosano, ya que esta macromolécula podría ayudar a anclar el consolidante y la piedra, gracias a la amina libre del quitosano. El quitosano es un polisacárido catiónico natural (del cual se hablará más adelante) con el que silanos glicosilados como el THEOS y MeTHEOS (Tris(2-hidroxietil)metil silano) se han compatibilizado siendo muy empleado sobre todo para la síntesis de materiales de sílice mesoporosos, en donde el polisacárido actúa como una plantilla para el proceso, para el atrapamiento enzimático, o bien para la creación de detectores amperométricos, [18, 21, 22, 23, 24, 25].

A partir del 2004 el THEOS hizo posible sintetizar nuevos biomateriales monolíticos de sílice nanoestructurados sobre la base de varios polisacáridos mediante el procesamiento sol-gel en soluciones acuosas sin la adición de un disolvente orgánico y un catalizador, lo cual no era posible antes con los precursores como TMOS y TEOS, marcando así el THEOS una diferencia gracias a que este precursor es completamente soluble en agua. El THEOS además indujo la gelificación de las soluciones de polisacáridos, adquiriendo hidrogeles homogéneos y estables, con el tiempo estos polisacáridos promovieron la polimerización de sílice a través de la aceleración y la catálisis de procesos. Autores como Y. A. Shchipunov, T. Y. Karpenko, A. V. Krekoten, I. V. Postnova, entre otros mencionan que es probable que este efecto surja por la formación de enlaces de hidrógeno entre grupos hidroxilo de macromoléculas y silanoles generados por la hidrólisis del precursor la cual ocurre al poner el precursor en contacto con agua. [21, 22] De la misma manera se dieron cuenta que el tiempo de gelificación para la transición sol-gel y las propiedades reológicas de la matriz del gel resultante dependen de la cantidad de THEOS añadido. Por otra parte, indican que los polisacáridos sirvieron como plantilla para la sílice generada *“in situ”* y la estructura y las propiedades de los biomateriales sintetizados dependían del tipo de polisacárido y la concentración de los mismos, lo que proporciona un medio para manipular la organización estructural de los nanocompuestos híbridos de polisacárido-sílice. [21, 22]

Conociendo estas condiciones para el uso de silanos en combinación con polisacáridos, en el cuerpo académico de química y tecnología del silicio, en cuyo seno se ha realizado esta tesis, se ha considerado que la conjunción de estos componentes es factible y beneficiosa para la conservación de monumentos históricos patrimoniales, para ello es necesario profundizar en el

estudio del sistema silano-polisacárido, tanto del caso THEOS-Quitosano como del MeTHEOS-Quitosano, es decir, el desarrollo de formulaciones consolidantes e hidrofugantes basadas en estos silanos glicosilados.

Actualmente es posible percatarse de que la investigación científica sobre el tema de la conservación del Patrimonio Cultural de bienes inmuebles es de gran importancia a nivel mundial, por lo que es de relevancia el desarrollo de tratamientos confiables que deriven en acciones exitosas para tal fin. Hay que tener en cuenta que estas investigaciones ayudaran no solo a conservar en lo posible los materiales originales de las edificaciones sino también a tratar de retrasar su deterioro al conocer de mejor manera los aspectos de la ciencia básica que los sustenten.

Con el propósito de poner en contexto las razones para el estudio de los silanos glicosilados-quitosano como base de formulaciones aplicables en el campo de la conservación arquitectónica, a continuación, se presenta una revisión sobre el TEOS, usos, aplicaciones, ventajas y desventajas en la conservación arquitectónica, para posteriormente contrastarlas con respecto al THEOS y en su caso con el MeTHEOS.

1.1.4 TEOS, aplicaciones, ventajas, desventajas y su uso en problemas de conservación arquitectónica

Un alcoxilano que es comúnmente utilizado en el área de la conservación de material pétreo constructivo de patrimonio histórico es el TEOS, es base de formulaciones de varios productos de venta comercial como el KSE 300, el Conservare-OH, el Wacker OH, Wacker H, Tegokanov V y T, entre otros, posee un noble comportamiento y una excelente estabilidad térmica.

El TEOS, se usa en morteros de cemento Portland y concreto con resultados prometedores ya que este compuesto no solo llena los poros en el sustrato, sino que reacciona con el cemento favoreciendo la precipitación de nuevos geles que densifican y fortalecen los materiales. [26] El TEOS, llamado industrialmente silicato de etilo, ha demostrado elevar de manera efectiva la resistencia del material y cuando se aplica uno de sus derivados, los alquilalcoxilanos, mejoran la repelencia al agua. [26] Queda claro con ello que los usos de estos alcóxidos de silicio son de gran impacto. Entre otras aplicaciones, el TEOS se ha usado en la fabricación de cerámicas policristalinas de YAG ($Y_3Al_5O_{12}$) transparentes, las cuales tienen un potencial como material de ingeniería, ya que tienen una estabilidad química a altas temperaturas, propiedades ópticas y mecánicas adecuadas, son de bajo costo y multifuncionales, [27] demostrando así la versatilidad de este compuesto químico. Así mismo el TEOS es usado en aplicaciones como, lubricantes, agente de transferencia de calor en fluidos, fluidos hidráulicos dieléctricos, moldes de fundición de arenas utilizados en investigación y vaciado de capas delgadas utilizados para envolturas, para unir refractarios, resinas, recubrimientos, cristales Sol-Gel, agentes aglutinantes, promotores de adhesión, cementos, cerámicas, componentes microeléctricos y precisamente en la conservación de monumentos de piedra. [28]

Las principales razones para considerar a los alcoxisilanos para el fin propuesto, 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 una profundidad considerable, siendo el alcoxisilano más usado para consolidar piedras el TEOS. [17]

Se ha encontrado que varios consolidantes del mercado son aptos para conservar el patrimonio de piedra. Estos productos cumplen con los requisitos exigidos para un buen conservador, que incluyen el máximo respeto por la pieza a restaurar o conservar y la garantía de tener la mínima intervención, por ejemplo no modificando la estética del trabajo, teniendo compatibilidad con los materiales constituyentes, así como asegurando la estabilidad a largo plazo y la no producción de subproductos perjudiciales, todo esto tanto para la piedra natural como para el mortero usado como cemento en los monumentos históricos, el uso de TEOS como consolidante de ambos compuestos pétreos, las piedras naturales y el mortero de cemento, aumenta la resistencia mecánica, disminuye la porosidad y la permeabilidad, al tiempo que no induce cambios físicos en los materiales. [29]

La acción consolidante o hidrofugante de los alcoxisilanos se basa en el proceso sol-gel que ocurre en el interior o en la superficie del material a tratar, (Figura 3) fundamentando dicho proceso en la reacción de hidrólisis-condensación, por el ataque nucleofílico del oxígeno del agua sobre el átomo de silicio, formando silanoles (Si-OH) los cuales se condensan con los existentes en el sustrato para formar el enlace siloxano (Si-O-Si). [17]

A lo largo de los años el consolidante TEOS ha sido estudiado por múltiples personalidades, demostrando su efecto, ventajas y desventajas. En México el cuerpo académico de química y tecnología de silicio, el cual es integrante de la Red Temática del Conacyt denominada “Ciencias aplicadas a la Investigación y la Conservación del Patrimonio Cultural”, y cuenta con una línea de generación y aplicación del conocimiento denominada “Síntesis y aplicación de compuestos de silicio en problemas de conservación arquitectónica” ha estudiado varios aspectos relacionados al uso de TEOS como consolidante de monumentos históricos patrimoniales de origen pétreo, como la caracterización de dichos materiales pétreos y en su caso, la evaluación correspondiente de su deterioro y/o biodeterioro. La obtención de alcóxidos de silicio, los cuales son la base de formulaciones consolidantes e hidrofugantes, así como el desarrollo, tratamiento y evaluación de desempeño de formulaciones que busquen subsanar problemas que han presentado las formulaciones comerciales, sugeridas en un momento como soluciones “universales”. [3, 5, 16, 30]

En el 2010 el grupo de química y tecnología del silicio resolvió una problemática latente de los consolidantes comunes, el agrietamiento de los geles de sílice depositados, esto lo logró modificando la rigidez del gel al incorporar cadenas cortas de PDMS-OH y partículas de sílice coloidal como aditivos en la formulación basada en TEOS y que normalmente va acompañada de DBTL como catalizador de hidrólisis. La formulación desarrollada presenta varias ventajas, como el hecho de que la viscosidad del sistema es muy similar a la del agua, por lo que se asegura así que el consolidante penetre en el poro de la piedra, del mismo modo una ventaja más es la alta repelencia que mostró el sistema para el agua, la cual se asemeja a los resultados que

normalmente se obtienen cuando se usan alquiltrialcoxisilanos los cuales como se sabe, son base de hidrofugantes a base de silicio o agentes hidrófobos y se usan comúnmente para proteger las fachadas de mampostería y las superficies de los edificios contra la entrada de humedad y la intemperie. [5]. Posteriormente, el mismo grupo mejoró la formulación anterior, ahora basada en TEOS, sílice coloidal de 200 nm y PDMS-OH, obteniendo resultados muy prometedores. Los materiales pétreos tratados con las formulaciones híbridas (TEOS-SiO₂-ST-PDMS-OH) mostraron un aumento importante en la dureza, un cambio significativo en la porosidad accesible al agua y una mayor resistencia a la cristalización de la sal, además, PDMS-OH modifica significativamente las propiedades hidrofóbicas de la piedra. [3] Para el 2015 el grupo del Dr. Cervantes utilizó la formulación híbrida referida, en una mezcla de metilcetona y etanol como disolvente en piedra de Loseros (toba volcánica verde), como conservador de materiales de construcción de monumentos históricos. En esta piedra el tratamiento de consolidación mejora la resistencia mecánica de la misma, mientras que el tratamiento hidrofóbico proporciona un cambio deseable en la composición mineralógica de la piedra reduciendo el material arcilloso. La formulación híbrida aplicada a estos materiales, proporciona ambos tratamientos de piedra en un solo paso, lo cual abrió la posibilidad de usar el tratamiento con éxito en la conservación de un material común utilizado en edificios de piedra en esta ubicación del Patrimonio Cultural de la Humanidad. [16] Sin embargo las formulaciones empleadas en estos estudios se aplican en una mezcla de disolventes de metiletilcetona-etanol (50: 50% p/v), que, si bien el porcentaje de componentes orgánicos volátiles es reducido, no se eliminan por completo, problemática que se trata en el presente proyecto.

Cabe mencionar, que los trabajos reportados por el grupo, se refieren principalmente a materiales pétreos silíceos, es decir, en aquellos que por su naturaleza su composición química y mineralógica se basa en cuarzo y feldespatos principalmente, razón por la cual los alcoxisilanos han sido utilizados como base de formulaciones. Estos materiales pétreos son los materiales de construcción de los principales bienes inmuebles históricos de la ciudad de Guanajuato y de otras regiones del Bajío Mexicano siendo más escasa la presencia de materiales calcáreos.

Otros trabajos del grupo los cuales se relacionan con el tema de conservación pétreo son los siguientes: Un estudio del efecto del tipo del disolvente en la policondensación de TEOS catalizado con DBTL (dilaurato de di-n-bútilestano) donde se encontró que la mezcla de solventes metiletilcetona (MEK)/ acetona (disolvente aprótico) era una buena opción ya que obtenía un mayor grado de condensación, sin embargo se genera muy poca porosidad en el material final además de que existe una muy pobre estabilidad de los compuestos oligoméricos con esta mezcla, la cual era mayor con el disolvente Etanol, debido a que el etanol añade una capa de solvatación en la superficie de cada partícula, por lo que se concluyó que para obtener las ventajas de los 2 solventes, el mejor sistema de disolventes era MEK / Etanol. [31]

También el grupo realizó una revisión sobre los compuestos de Organoestano como catalizadores en la obtención de enlaces silicio-oxígeno. [30] Entre muchos otros trabajos.

Alternativamente en el 2017 el grupo de la Dra. Carmen Salazar, propuso el uso de un útil catalizador neutro (TEOS/PDMS) que puede aplicarse de manera efectiva en policondensación en recubrimientos anticorrosivos. [32]

El uso de los alcóxidos de silicio se extendió rápidamente, siendo los consolidantes por excelencia y se fue comenzado a evaluar su desempeño con el paso del tiempo, lo que ha llevado a tener reportes contradictorios, señalándolos en algunos casos como ineficaces o potenciadores de deterioro y además la problemática para conservar materiales de origen calcáreo.

1.1.5 Alcoxisilanos en la conservación de materiales constructivos de origen calcáreo

Al considerar la diferencia en la naturaleza de los materiales a conservar, y dada la gran cantidad de construcciones basadas tanto en piedras silíceas como calcáreas, han surgido nuevas corrientes que buscan soluciones que permitan tratar con éxito a una u otra familia de materiales. Los compuestos a base de silicio han sido una alternativa en la consolidación y el tratamiento hidrofóbico de la piedra; el primero se usa para mejorar las propiedades mecánicas en la piedra degradada y el segundo como repelente al agua. [16]

Las rocas de origen silíceo como es visto con anterioridad pueden ser bien conservadas por los acoxisilanos, ya que estos forman una red de siloxanos (productos del mismo origen que la matriz pétreo) entre los poros de la piedra, esta red permite que se anclen dichos productos a la roca, funcionando como una nueva matriz cementante para los materiales. Por lo que podemos decir que los productos a base de alcoxisilanos han sido opciones populares como consolidantes de piedra, siendo especialmente atractivos para tratar piedras silíceas, sin embargo, el tratamiento de piedras de carbonato (piedras calizas o calcáreas) con tales productos ha sido criticado debido a su bajo rendimiento. La ausencia de grupos libres de OH en los minerales de carbonato, que podrían actuar como sitios de anclaje para los silanoles reactivos producto de los alcoxisilanos, suele denominarse una razón importante para el fracaso de los consolidantes basados en TEOS. [33]

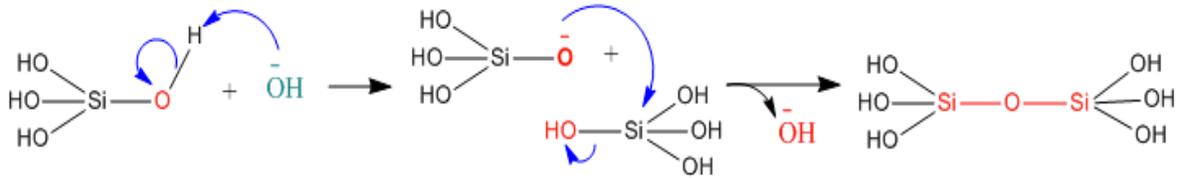
Al tener las piedras de carbonato un ambiente químico distinto al de las rocas de origen silíceo se infiere que esto puede cambiar la ruta sol-gel de las formulaciones basadas en alcoxisilanos, influyendo en la estructura resultante del gel. La presencia de carbonato de calcio en la piedra produce un ambiente alcalino por lo que es razonable pensar que el proceso sol-gel de los alcoxisilanos será entonces catalizado por bases.

A condiciones ácidas (pH entre 2 y 7) ocurre un mecanismo sol-gel “normal” en donde el silanol se protona por el medio ácido, y es atacado nucleofílicamente por otro silanol desde el oxígeno hacia el átomo central de silicio, liberándose agua y el alcoxisilano correspondiente (Figura 5b). Por encima de pH=7 (pH alcalino), se sigue un mecanismo de condensación básica, en donde ocurre el ataque nucleofílico de un silanol desprotonado al silicio de otra molécula de ácido ortosilícico (Figura 5a), las especies comienzan a mostrar cargas en la superficie y se repelen entre sí por lo que su colisión es limitada, haciendo más lento este proceso. [33]

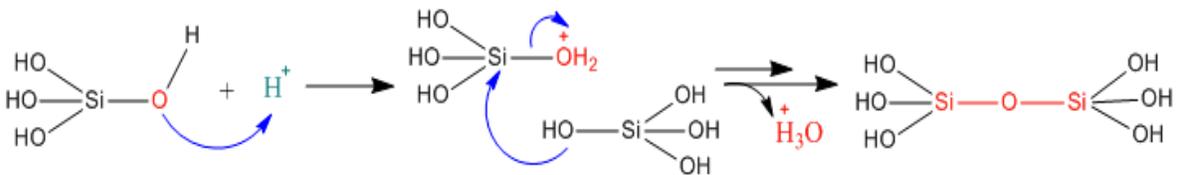
Reacción de Hidrólisis



Reacciones de Condensación



Catalisis Básica => Lenta



Catalisis Ácida => Rápida

Figura 5. Ruta sol-gel a pH alcalino y ácido. a) Proceso Sol-gel a pH básico, pH arriba de 7. b) Proceso Sol-gel a pH ácido-neutro, pH entre 2 y 7. Modificado de [33]

A este hecho se le suma que la solubilidad de la sílice aumenta por encima de pH 7 y que en estas condiciones el crecimiento comienza a producirse a través de la maduración de Ostwald, donde las especies más pequeñas y más solubles se disuelven, obteniendo así monómeros, que después vuelven a precipitar en estructuras más grandes generando aglomeración de compuestos (Figura 6). [33]

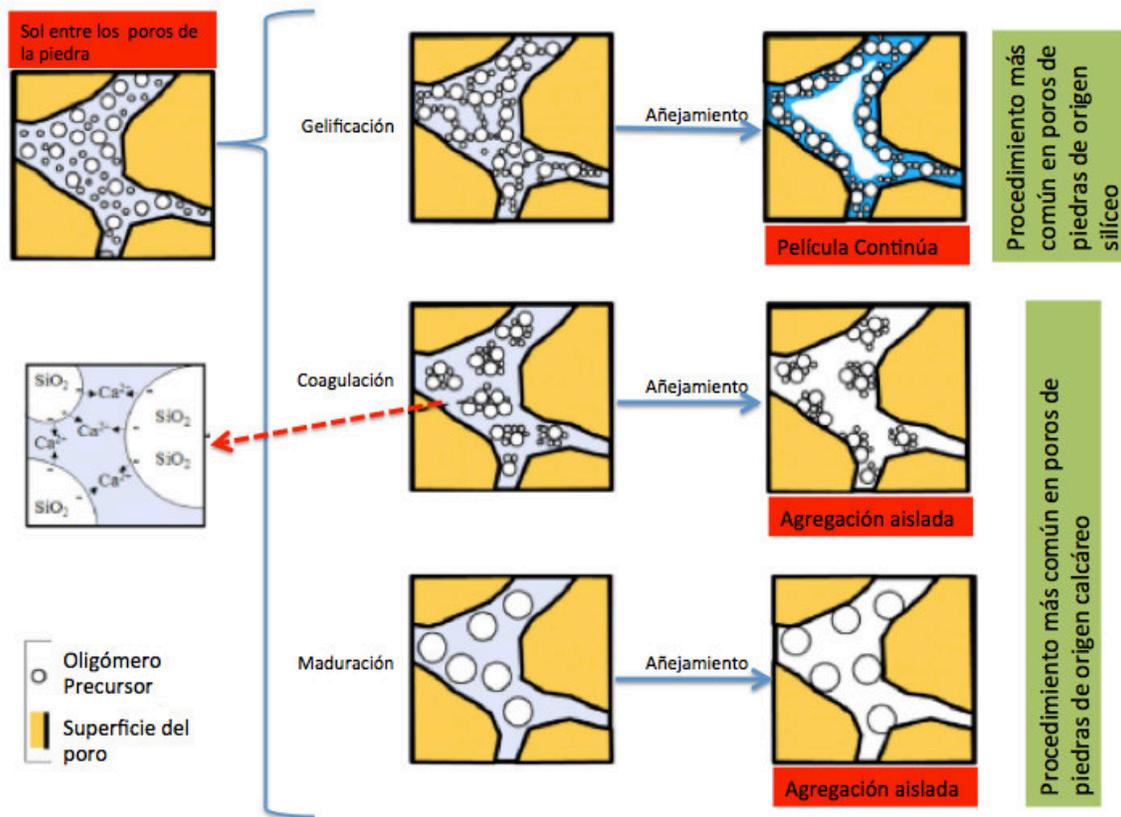


Figura 6. Representación esquemática de los mecanismos propuestos para el proceso sol-gel dentro de los poros de la piedra. Modificada de [33]

Es por ello que se han desarrollado novedosos consolidantes e hidrofugantes para tratar de reparar la problemática, muchos de ellos incluyen promotores de adhesión como los silanos funcionalizados con grupos amino. Por ejemplo, Ana Ferreira y sus colaboradores en 2008 reportaron la acción del APTES como agente de acoplamiento de TEOS para la consolidación de piedras de origen calcáreas, para este trabajo se usó un consolidante comercial el SILRES BS OH 100 que basa su formulación en dicho alcoxisilano. Como resultado obtuvieron que es una buena opción a corto plazo (a largo plazo no se ha estudiado) ya que la formulación consolidante aumento su penetración, la resistencia a la perforación de las piedras y la dureza en los materiales pétreos de origen calcáreo, así como se disminuyó la absorción de agua y las variaciones de color en las rocas de tipo carbonato de calcio. [34] Por otro lado Weis y colaboradores han diseñado un tratamiento para generar estos grupos hidroxilo en la superficie del mineral por tratamiento con hidrógeno-tartrato de amonio en disolución a un determinado valor de pH, una fórmula comercial llamada HCT. El hidrógeno-tartrato de amonio reacciona con la calcita para formar tartrato de calcio. El grupo funcional generado es capaz de condensar con los alcoxisilanos para formar nuevos enlaces C-O-Si que anclan el gel a la piedra (Figura 7). [35]

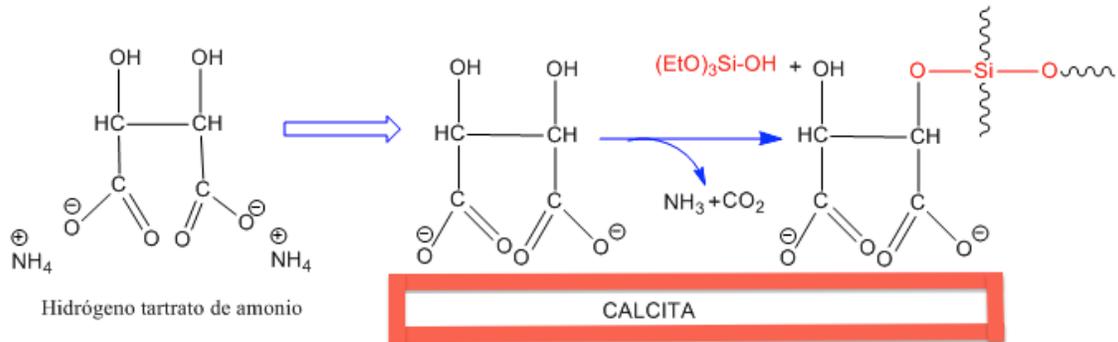


Figura 7. Uso de hidrógeno-tartrato y alcoxisilanos como fórmula consolidante de materiales calcareos. Tomado de [35]

Otra idea, consiste en utilizar compuestos alquilalcoxisilanos con doble funcionalidad, esto fue propuesto por Wheeler y sus colaboradores en el 2000. Estos compuestos poseen grupos alcóxido enlazados a un átomo central de silicio, los cuales son hidrolizables y un cuarto sustituyente con un enlace Si-C, siendo un grupo no hidrolizable (Figura 9). Una de las funcionalidades del compuesto (la no hidrolizable) es compatible con la superficie de la calcita, mientras que la otra (los grupos alcoxisilano) participan en el proceso de polimerización sol-gel. Ellos observaron mejoras muy significativas en la resistencia de los compuestos obtenidos.

Ejemplos de los alcoxisilanos bifuncionales usados en este tipo de experimentos fueron: el ECET (2-(3,4-epoxiciclohexil)etil-trimetoxisilano) en combinación con el APTES (aminopropiltriethoxisilano) y el GPDMS ((3-glicidoxipropil)trimetoxisilano) mezclado con APTES. El APTES abrirá el epóxido de ambos compuestos (GPDMS y ECET) y se obtendrá una cadena larga híbrida con 2 funcionalidades (Figura 8). En general la estrategia consiste en utilizar compuestos capaces de enlazarse a la superficie de la calcita y a la vez que posean grupos alcoxisilanos capaces de polimerizar para formar una capa de consolidante protectora, estos alcoxisilanos al igual que los más comúnmente usados reaccionan con el agua adsorbida en la superficie. [36]

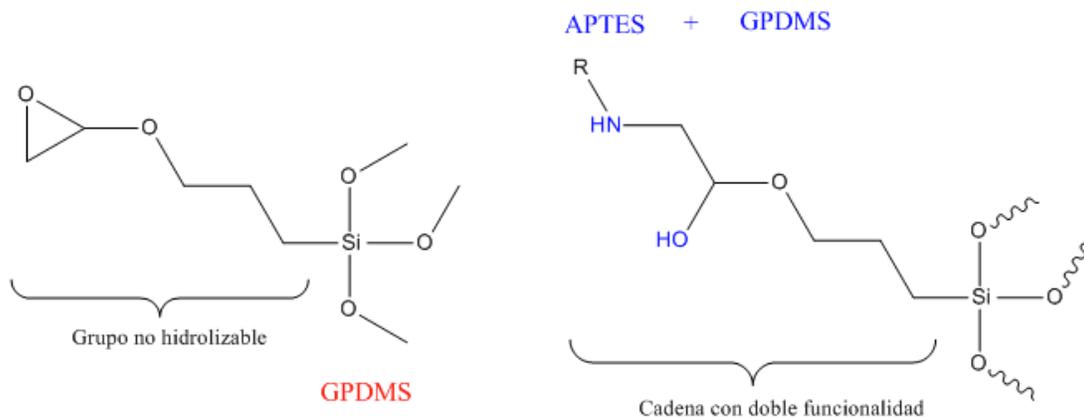


Figura 8. Alcoxisilanos con doble funcionalidad en cadena lateral.

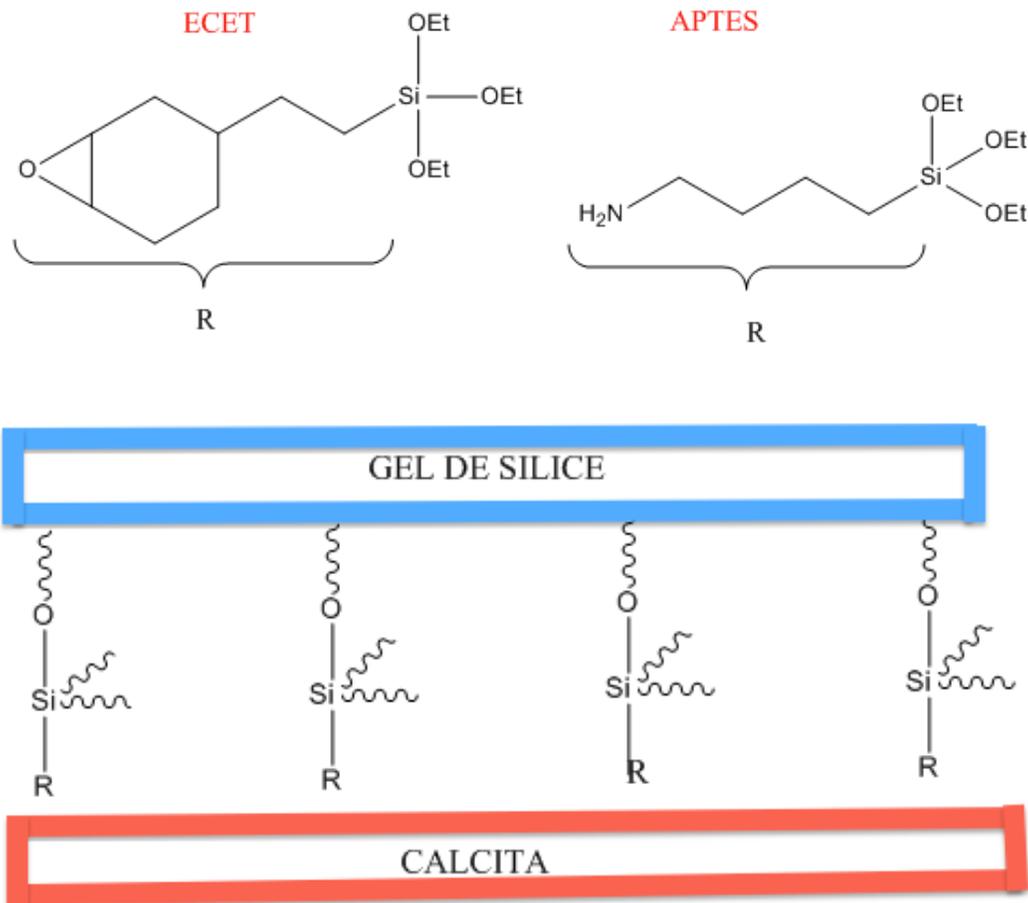


Figura 9. Uso de alcóxidos de silicio con doble funcionalidad para consolidación de materiales calcáreos. Modificada de [36]

Recientemente en el 2018, una novedad fue una formulación de nanocompuestos compatibles de tres capas, para mejorar las propiedades de fortalecimiento, hidrofóbicas y auto-limpiantes de los materiales de construcción de los monumentos, sobre todo los de origen calcáreo. Como se mencionó este sistema estaba compuesto por 3 capas, las cuales eran las siguientes:

1. Una capa consolidante, un nanocompuesto de TEOS-nano-oxalato de calcio (TCO) con propiedades fortalecedoras, cabe resaltar que exhibe afinidad tanto por piedras de carbonato como por piedras de origen silíceo.
2. Una capa hidrofóbica, un nanocompuesto de TEOS-PDMS (SP).
3. Una capa auto-limpiante, basada en un nanocompuesto de TiO₂- ácido oxálico (T).

Los resultados obtenidos fueron muy interesantes, ya que lograron sus tres objetivos para la mayoría de los litotipos, ya que se llevó a cabo la reagrupación de los granos de piedra, logrando con ello una mayor cohesión después del tratamiento, se logró la protección contra la acción del

agua y una capacidad de auto-limpieza, sin embargo, este es un proceso que tendrá que estudiarse más a fondo, ya que la compatibilidad estética en la mayoría de los casos se ve comprometida así como en algunos de los litotipos la resistencia para soportar ciclos de cristalización de sal, pueden no ser los deseados. [37]

1.2 Alcoxisilanos glicosilado-quitosano

1.2.1 Alcoxisilanos y polisacáridos

Por otro lado, otras alternativas muy promisorias a los alcoxisilanos lo son la aplicación de polisacáridos naturales como consolidantes. [13] Muchas veces son preferidos por que agregan una menor huella de carbono al mundo, ya que son naturales y brindan un proceso más verde de conservación, arrojando menos disolventes orgánicos al medio ambiente. Por ejemplo, Barajas et al., han comparado un producto comercial basado en tetraetoxisilano (TEOS) contra la baba de nopal en la consolidación del monolito de piedra silíceo de la Diosa Azteca Tlaltecuhltli, con un excelente resultado. [13] Similarmente Rodríguez-Navarro et al. han desarrollado un proyecto para el mejoramiento de morteros calcáreos y base cemento utilizando el jugo de este cactus para incrementar la durabilidad y mejorar las propiedades físico-mecánicas de estos. [13]

Al observar ambos panoramas y al tener resultados prometedores, tanto con los alcoxisilanos como con los polisacáridos, en el cuerpo académico de química y tecnología de silicio a partir de 2017 [17] comenzaron las investigaciones para el desarrollo y aplicación de un consolidante a base de agua, en donde se combinaba la acción de los alcoxisilanos con un polisacárido natural, usando THEOS como alcoxisilano y quitosano como polisacárido, obteniendo información potencialmente interesante ya que se podría eliminar el uso de disolventes orgánicos. Sin embargo, se consideró que habría que investigar más sobre la acción de esta nueva formulación, sobre todo para materiales calcáreos, lo cual es tema que forma parte de este trabajo.

Es por ello, que es importante establecer un comparativo entre TEOS y THEOS ya que este último podría llegar a reemplazar el TEOS en algunas de sus aplicaciones como consolidante y abrir más el camino a la investigación y aplicaciones de este derivado de silicio glicosilado (THEOS). A continuación, es conveniente hacer referencia a los componentes de la formulación consolidante, el THEOS, MeTHEOS y el polisacárido elegido, el quitosano, que posee propiedades sumamente interesantes a incorporar a la formulación a estudiar.

1.2.2 THEOS y MeTHEOS

Hasta donde sabemos las publicaciones sobre el tema de la investigación sobre el THEOS se remontan a la década de 1960, y través de este periodo de tiempo estas moléculas han sido conocidas por muchos nombres tales como: Tetrakis(2-hidroxietoxi)silano, tetrakis(2-hidroxietoxi)ortosilicato, tetrakis(2-hidroxietil)ester, silano modificado por etilenglicol

(ethyleneglycol modified silane), tetrakis(2-hidroxietil)ortosilicato y tetraglicolatosilano, así como por las abreviaciones THEOS, THES, EGMS y TKIS. Por su parte el tris(2-hidroxietoxi)metilsilano es conocido por las abreviaturas tales como, MeTHEOS, met-THES, MTHES, MeGMS, THEOMS, entre otras.

En 1967, gracias al grupo de Mehrotra, se dieron a conocer una serie de reacciones en donde se combinan tetrametoxi y trietoxisilanos con distintos glicoles (etilenglicol, butano-2,3 diol, hexilenglicol y pinacol), el estudio se realizó empleando en relaciones molares 1: 1 y 1: 2 en C_6H_6 , encontrando que la mayoría de los compuestos obtenidos eran monoméricos en C_6H_6 [38] y a pesar de que en el grupo de investigación de Mehrotra no se sintetizó el compuesto tetrakis(2-hidroxietil)silano (THEOS) ($C_8H_{16}O_4Si$), en su lugar se sintetizó el diéster cíclico del etilenglicol ($C_4H_8O_4Si$) así como el monoéster cíclico del etilenglicol ($C_4H_{10}O_4Si$) que dejaron en gran medida establecidas las bases para su síntesis (Figura 10).

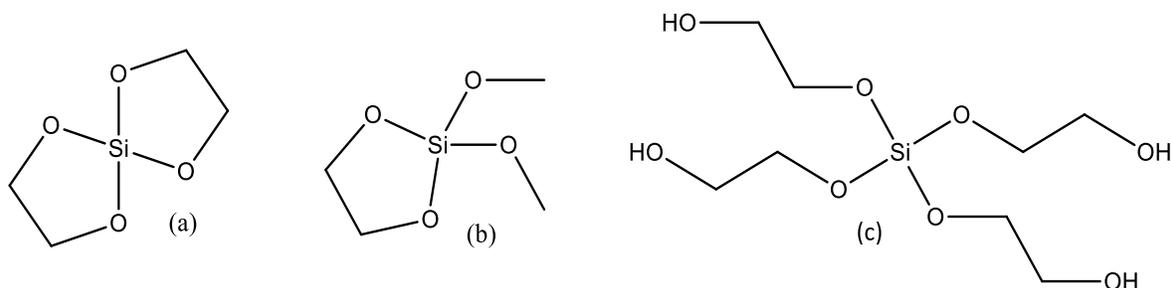


Figura 10. Estructuras químicas similares a THEOS. (a) 1,4,6,9-Tetraoxa-5-silaspiro[4.4]nonano. (b) 2,2-dimetoxi-1,3-Dioxa-2-silaciclopentano. (c) Tetrakis(2-hidroxietil)silano. Modificada de [38]

Fue hasta 1998 que Hoffmann y sus colaboradores, usaron y sintetizaron el THEOS devolviéndole así la importancia que había perdido este compuesto al ser considerado como desventajoso por su inestabilidad hidrolítica, [39] por lo que gracias al grupo de Hoffmann los ésteres de glicol fueron vistos como precursores ideales para realizar matrices de sílice, irónicamente debido a la solubilidad en agua de este nuevo derivado precursor de sílice, Hoffmann en su trabajo, descubrió que el éster puede disolverse en una fase tensoactiva sin separación de fases y como algo adicional, que durante la autohidrólisis del precursor se produce etilenglicol, el cual a diferencia de los alcoholes más comunes (Metanol, etanol, propanol, etc.) los cuales se producen cuando se usan silanos más comunes comercialmente (tetrametoxi o tetraetoxisilanos), no suprime las interacciones hidrófobas de las moléculas de tensoactivo. Ellos prepararon el glicoéter utilizando la metodología de Mehrotra, sintetizando el diéster y el monoéster cíclico del etilenglicol, sólo que a diferencia de Mehrotra, usaron una relación molar (silano-Etilenglicol) 1:4 [40] siendo ésta la llamada síntesis por transesterificación directa para obtener alcoxisilanos (Figura 11).

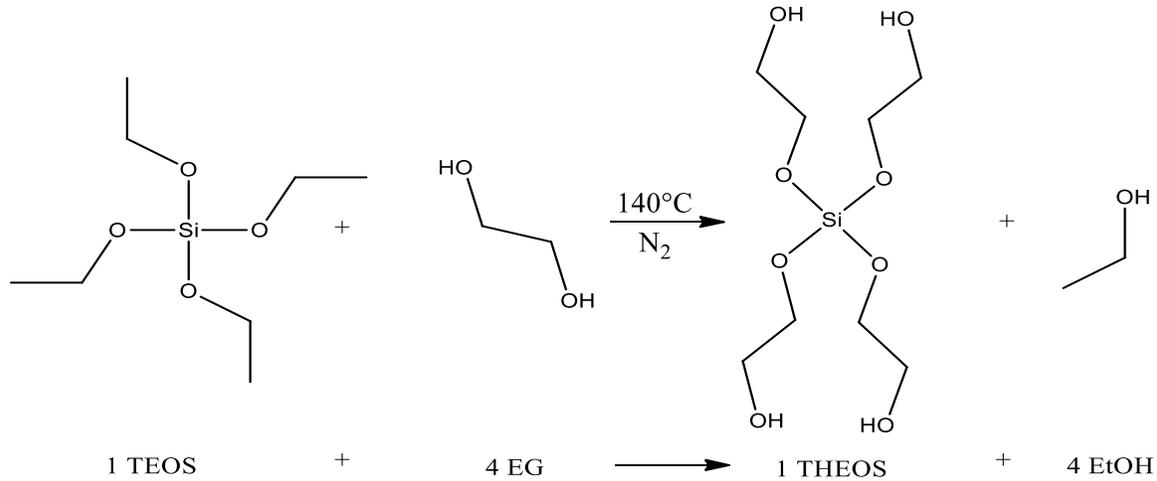


Figura 11. Reacción de Transesterificación directa para alcoxisilanos (relación silano-glicol (1:4)). Modificada de [40]

TEOS = Tetraetoxisilano; EG = Etilenglicol; THEOS = Tetrakis(2-hidroxietoxi)silano; EtOH = Etanol.

Fue el mismo grupo de Hoffmann quienes en 1999 decidieron seguir la tendencia de usar THEOS, por sus propiedades ventajosas ante otros silanos, ahora en la síntesis de materiales mesoporosos, mostrando que para ellos el nuevo precursor inorgánico tiene la ventaja de polimerizar en la fase acuosa de una solución de surfactante sin precipitación y, por lo tanto, se pueden formar monolitos de la forma y tamaño deseados. [41]

Con este nuevo proyecto Hoffmann y sus colaboradores abrieron un nuevo campo de estudio “La formación de sílice mesoporosa” el cual está lleno de diversas aplicaciones potenciales que se siguen explorando hasta la actualidad.

En el 2000 David R. Treadwell y sus colaboradores encontraron que la sílice reacciona fácilmente con etilenglicol (EG) en presencia de cantidades catalíticas de aminas de alto punto de ebullición para formar alcoxisilanos. Dependiendo del tipo y la cantidad de aminas utilizadas (como trietilentetramina (TETA), trishidroximetilenaminometano [H₂NC (CH₂OH)₃, THAMH₃] y trietanolamina [N (CH₂CH₂OH)₃, TEAH₃]) se forman diferentes productos como lo son el THEOS o silanos pentacoordinados. [42] (Figura 12)

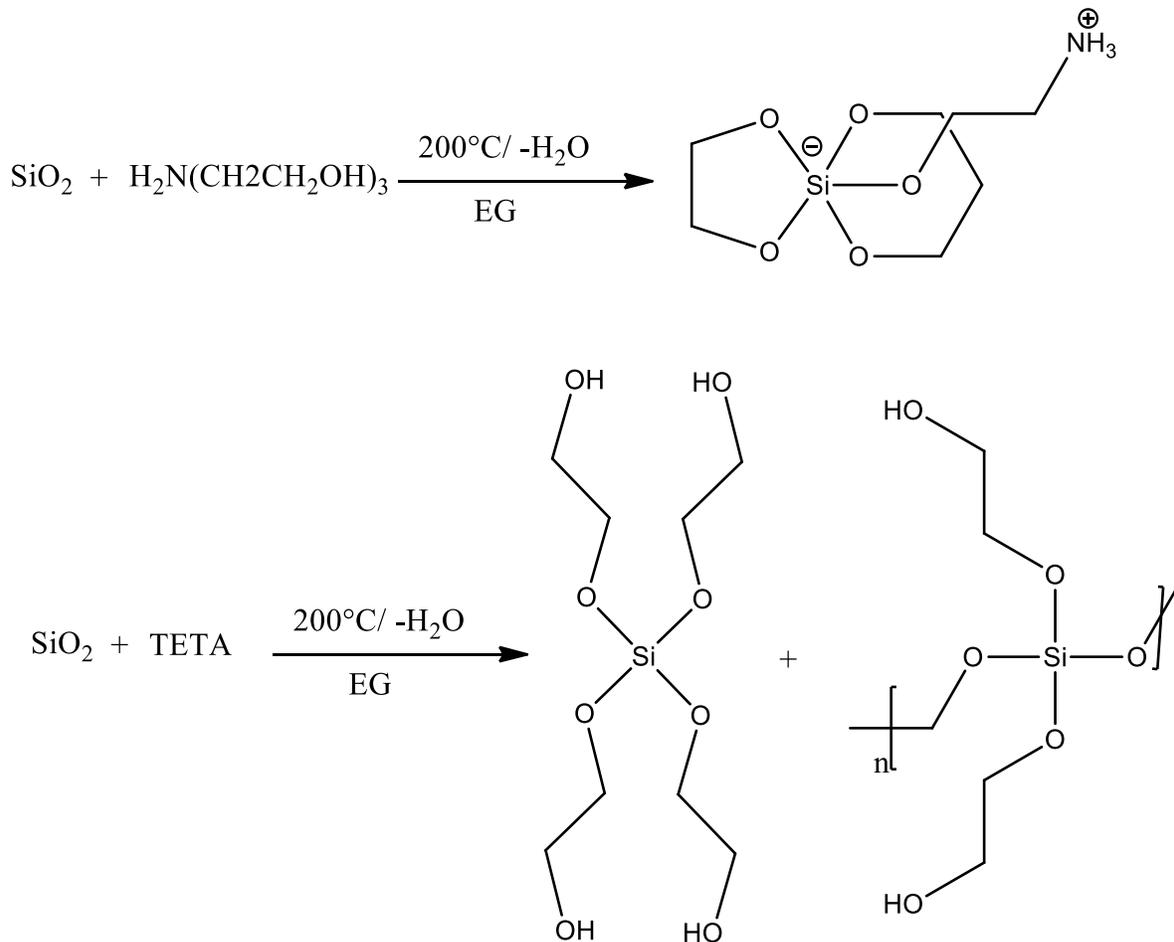


Figura 12. Síntesis de alcoxisilanos neutros a partir de sílice con etilenglicol catalizada por aminas. Modificada de [42]

Para el 2002 el grupo de Hoffmann continuando con sus investigaciones sobre la formación de geles de sílice propone una síntesis alternativa para evitar la sinéresis de los geles (encogimiento del gel después del tiempo de preparación) de sílice, generados con el precursor THEOS, la cual se basa en realizar una síntesis por transesterificación directa para alcoxisilanos agregando el precursor catiónico de silicio, N-[(trimetoxisilil)-propil]-N,N,N cloruro de trimetilamonio, informando así, en el trabajo liderado por Hoffmann, las propiedades de los geles de sílice los cuales no se encogen debido al uso de un aditivo catiónico de silicio. [43] Con esta investigación el grupo logró abrir más camino para la investigación de la formación de sílice mesoporosa y dio con ello, la base para resolver problemas tales como la formación de materiales con tamaños de poro en escalas de diferentes longitudes, por ejemplo, materiales que combinan poros pequeños y grandes (materiales bimodales), los pioneros en la creación de este tipo de materiales fueron H. Peterlik y sus colaboradores quienes en el año 2003 informaron de la síntesis de un material monolítico jerárquicamente poroso con mesoporos y macroporos, mediante el uso THEOS, como precursor inorgánico, junto con un polímero tribloque anfifílico, los cuales fueron sometidos a extracción supercrítica con etano para eliminar la fase tensoactiva.[44] El grupo de Peterlik

menciona, que el THEOS fue de vital importancia para su experimentación, debido a sus grandes ventajas, como ser soluble en agua, por lo tanto, mezclarse directamente con la fase liotrópica del copolímero de bloque, y así mismo por no requerir catalizador para iniciar las reacciones de hidrólisis y condensación. [44]

Debido a las propiedades del THEOS, el grupo de Zvyagintseva en el 2004 utilizó por primera vez este producto para preparar nanocompuestos híbridos, los cuales contenían algún polisacárido (xantano, hidroxietilcelulosa o goma de algarrobo), para inmovilizar enzimas provenientes del lecho marino ($1 \rightarrow 3$ - β -D-glucanasa LIV del molusco marino *Spisula sacchalinesis* y α -D-galactosidasa de la bacteria marina *Pseudoalteromonas sp.* KMM 701). [45] Zvyagintseva y sus colaboradores pudieron demostrar que los nanocompuestos híbridos eran suficientemente porosos como para permitir que las enzimas se difundieran e inmovilizaran firmemente en ellos, así como para no eliminarlos fácilmente de la matriz de sílice. [45] Con esta investigación Zvyagintseva y su grupo, dan a conocer al THEOS como un componente con aplicaciones biológicas muy interesantes, por ejemplo, el uso de THEOS evita la utilización de disolventes y catalizadores orgánicos debido a su completa disolución en agua. Así mismo, los polisacáridos pueden causar en el THEOS un efecto de catalizador en los procesos sol-gel, pudiéndose así trabajar con el THEOS a cualquier pH por lo que una de sus aplicaciones sería usarlo como atrapador de enzimas, en donde este atrapamiento podrá realizarse al pH adecuado a fin de conservar la integridad estructural y funcional de las enzimas. [45]

El trabajo de Zvyagintseva inspiró a Shchipunov y a Karpenko para realizar su investigación en donde aprovecharon las ventajas del THEOS e hicieron experimentos para realizar nanocompuestos monolíticos híbridos de sílice y polisacáridos naturales, en donde se obtuvieron biomateriales con diferentes estructuras y propiedades las cuales son dependientes del polisacárido usado, ya que éste servía de plantilla para la sílice formada "in situ". El reporte referido es el primer trabajo del cual se tiene conocimiento en donde usa quitosano y otros polisacáridos en presencia de THEOS para precipitar monolitos de sílice en donde se denota que el polisacárido en uso, gracias a la formación de enlaces de hidrógeno entre grupos hidroxilo de las macromoléculas y los silanoles generados de la hidrólisis del precursor de sílice, fue el que catalizó la precipitación. [21]

Siguiendo con la tendencia de la formación de sílice mesoporosa por proceso sol-gel con el precursor THEOS en el 2005 Hüsing y sus colaboradores reportaron la síntesis de monolitos de sílice que denotan una distribución de poro bimodal con una estructura de red jerárquica y alta área superficial. En su investigación demuestran que las propiedades arquitectónicas y la morfología de la red del gel dependen de la elección del glicol incluido en el precursor de sílice. [46] La estructura superficial de estos monolitos de sílice organizados jerárquicamente también depende del postratamiento y secado del mismo [47] siendo esto añadido por Brandhuber y sus colaboradores, quienes obtuvieron los monolitos de sílice con organización jerárquica en un procedimiento de un solo paso mediante el tratamiento de geles húmedos los cuales se prepararon agregando THEOS a una mezcla homogénea de Pluronic P123 y agua, los geles húmedos se dejaron envejecer y después se secaron. [47]

Sí de biomineralización se trata, en el mismo año existieron 3 aportes importantes referidos al tema en donde se presentan gracias al grupo de Clarson por primera vez, investigaciones con una proteína genéticamente modificada para mediar la mineralización bioinspirada de los sistemas basados en silicio y germanio, con el fin de entender mejor el proceso de la mineralización bioinspirada en la sílice, en donde se espera que esta proteína guíe el proceso a través de interacciones específicas de residuos, como en el caso de los polisacáridos. [48] En el mismo contexto hablando de polisacáridos el grupo de Shchipunov fue el encargado de dar a conocer la investigación en donde algunas soluciones de polisacáridos no gelificables, incluidos, el quitosano, el hialuronato y la ciclodextrina, se pueden gelificar generando sílice “*in situ*” mediante el procesamiento sol-gel, todo esto debido a la introducción de THEOS al sistema, el cual fue totalmente compatible con los biopolímeros, [22] los cuales a su vez sirvieron como plantilla para la sílice depositada, misma con la que de manera muy novedosa se puede formar nanocompuestos de sílice híbridos mediante procesos sol-gel. [49]

La biomineralización, junto con el atrapamiento o la inmovilización de enzimas, proteínas u otros componentes, se convirtieron en otra vertiente importante para las aplicaciones del silano modificado con etilenglicol (THEOS) esto en gran medida sucedió debido a su control jerárquico en la conformación de la matriz de sílice, así como por ser inerte ante algunos estímulos (pH, temperatura, etc.), lo cual es inspirador para el diseño de nuevos materiales y nuevos procesos.

Considerando la nueva tendencia Wang y Zhang en el 2006 gracias al proceso sol-gel catalizado por polisacáridos desarrollaron un nuevo de material híbrido orgánico-inorgánico que se usó para la fabricación de un biosensor de peróxido de hidrógeno amperométrico. En este trabajo, se preparó el material matricial en el cual se inmovilizó la enzima peroxidasa de rábano picante (HRP), lo cual llama la atención, ya que el gel resultante usado para el biosensor tiene rigidez física, inercia química, alta biodegradación fotoquímica y estabilidad térmica. [18] En el mismo sentido se encuentran las investigaciones de Shchipunov realizadas el mismo año, las cuales dan evidencia de que el método de atrapamiento enzimático con THEOS por el proceso sol-gel catalizado por polisacáridos es ideal para el procedimiento, ya que puede retener las enzimas incrementando su actividad, volviéndolas térmicamente estables y sugiriendo que el paso del tiempo no afecte tanto en ellas. [50, 51]

En el caso de la inmovilización de las endo-1,3-β-d-glucanasas (laminarinasas) separadas de la bivalvia marina *Spisula sacchalinesis* (glucanasa LIV) y *Chlamys albidus* (glucanasa Lo) en la matriz híbrida (polisacárido-sílice) se obtuvo dentro de la matriz una finalización análoga de la hidrólisis del sustrato (laminaran) y la síntesis (glucanasa Lo), el translam, que es biológicamente activo, con actividad anticancerígena. [50] De igual manera se encapsuló la α-galactosidasa dentro de nanocompuestos híbridos de sílice-polisacárido. [51] Estos aportes han demostrado que las matrices de sílice desarrolladas con THEOS en combinación con polisacáridos o sus derivados, son totalmente biocompatibles y su uso se puede extender a la encapsulación de biomoléculas o fármacos, como en el caso de la investigación de Wang y Zhang, en el 2007 en donde se encapsuló vitamina B12 en una matriz de sílice con introducción de goma de guar hidroxipropil (HPGG), [52] mientras que en el caso de la experimentación de Zhang y Buitenhuis en el mismo año se logró

usar exitosamente al virus fd como plantilla para la formación de nanomateriales de sílice usando el precursor THEOS, los cuales pueden tener estructuras definidas. [53]

De manera similar, en la investigación efectuada por Zhang y Buitenhuis, Shun Takahashi y sus colaboradores obtuvieron estructuras bien establecidas en este caso, en forma de cinta construida a partir de una topología en forma de cintas en capas, las cuales se formaron con el precursor de sílice THEOS y colesterol como plantilla, con ello lograron sintetizar sílice mesoporosa con la impresión personalizada de la topología LLC (Estructura de cristal líquido liotrópico); [54] en el mismo camino Jasmin Geserick y sus compañeros de grupo usaron la sílice mesoporosa en presencia de CTAB (bromuro de hexadeciltrimetilamonio) como soporte de Au/TiO₂ con alta actividad catalítica para la oxidación de CO, [55] demostrando así que no solo se pueden encapsular biomateriales, sino también compuestos inorgánicos que pueden ser usados en el área de catálisis.

Al siguiente año y con la mentalidad de fabricar materiales inorgánicos biocompatibles Yury Shchipunov y Nadya Shipunova probaron el uso del precursor THEOS en combinación con algunas proteínas comunes (albúmina, caseína y gelatina) para la formación de nanocompuestos mediante la catálisis de los procesos sol-gel y la producción de sílice generada "*in situ*", sirviendo las proteínas como plantilla, lo que significa que éstas eran las responsables de la forma, orientación espacial y organización de los materiales creados. [56] Con el presente trabajo se comprobaba que cualquier proteína, no sólo las que pueden bioprocesar la sílice, son capaces de acelerar el proceso sol-gel y servir como plantilla para la sílice generada. Como se ha visto hasta el momento los compuestos híbridos basados en dióxido de silicio y biocompuestos han demostrado un gran potencial en el desarrollo de nuevos sensores químicos y biológicos además de su uso como matriz para atrapar complejos. [57] En este contexto el precursor de entrecruzados de sílice, THEOS, fue usado por el grupo de Cheng, para atrapar complejos fluorescentes y fotoestables de Eu⁺³, para después usar estos novedosos nanocompuestos para la detección de huellas dactilares latentes en el área de ciencias forenses. [57]

Cheng y su grupo ayudaron a diversificar las aplicaciones de este compuesto estrella, siendo esto muy llamativo para la comunidad científica, muy posiblemente su trabajo inspiró a Andrew M. Collins y sus colaboradores, quienes tuvieron la primicia de preparar de manera fácil vidrios de sílice fotolumincentes atrapando Alq₃ (nanopartículas de tris (8-hidroxiquinolina) aluminio (III)) en el proceso sol-gel, los cuales podrían ser útiles en el área de imagenología. [58] Para aplicaciones en separación, catálisis o recubrimientos de superficie para sensores, el grupo de Nicola Hüsing logró de manera efectiva sintetizar películas delgadas con el precursor THEOS, estas con formación de estructuras con mesoescala, inducida por dilución seguida de evaporación con THF (Tetrahidrofurano). [59]

Se ha demostrado entonces que las aplicaciones que puede tener el THEOS son muy abundantes, sin embargo, no se puede dejar de lado la importancia de la preparación de arquitecturas jerárquicas porosas a partir del precursor THEOS útiles para diferentes aplicaciones, lo cual se ve recopilado en el trabajo de Hartmann, en donde se revisan artículos con este tema principal hasta

el 2007. [39] En el 2009 con el afán de sintetizar partículas y capsulas de sílice mesoporosa, Renate Schiller y su equipo, combinaron el proceso sol-gel con el autoensamblaje cooperativo en miniemulsión inversa y ultrasonificación, usando bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) como plantilla liotrópica y un copolímero de bloque anfílico (PE/B-b-PEO) que servía de estabilizador, para preparar dichas partículas. [60] En el mismo camino se sintetizaron titanosilicatos por condensación de isopropóxido de titanio modificado con acetilacetona ($Ti(OBun)_3(acac)$) y THEOS, obteniendo estructuras tipo SBA-15. [61] Siguiendo esta tendencia, sintetizar sílice mesoporosa, y de la misma manera que los polisacáridos, una serie de poli(oxietileno)colesteril éteres ($ChEO_n$, donde n es el número de unidades de oxietileno) sirven como plantillas para sintetizar híbridos orgánicos-inorgánicos con estructuras mesoporosas rectangulares y hexagonales 2D, según sea el compuesto. [62]

Tadashi Nakamura y sus colaboradores añadieron su investigación al tema y en el 2010 lograron desarrollar partículas esféricas monodispersas de sílice mesoporosa (MMSS), con estructura típica de partículas MCM-41, además, las MMSS obtenidas en este estudio podrían autoensamblarse en cristales coloidales iónicos en agua, y a su vez estos cristales coloidales iónicos podrían fabricarse a partir de los MMSS resultantes. [63] Las investigaciones siguieron y los próximos años han sido fructíferos para el componente de silicio, teniendo a partir del 2011 el mayor número de artículos publicados. Puede decirse que las aplicaciones del silano modificado con etilenglicol (THEOS), siguen dividiéndose en las dos grandes vertientes, síntesis de sílice mesoporosa y su uso como matriz acarreadora de materiales.

Siguiendo la última vertiente mencionada, Shalev Moran y Miriam Altstein en el 2011 desarrollaron un método de inmunoafinidad basado en proceso sol-gel del THEOS con el atrapamiento de la hormona esteroide levonorgestrel (LNG), indicando que las biomoléculas se comportan de manera diferente en condiciones de atrapamiento, pudiendo ser más activas las atrapadas que las que están en su estado natural. [64] En el mismo año Yu. A. Shchipunov, y O. N. Khlebnikov sintetizaron nanomateriales híbridos ópticamente transparentes, con aplicación para el desarrollo de sensores para medir el pH. Los nanomateriales están compuestos de un colorante soluble en agua (xilenol naranja o rojo neutro) unido covalentemente a una molécula de quitosano o carboximetilcelulosa, respectivamente, los conjugados de colorantes se inmovilizaron mediante el método sol-gel usando THEOS como precursor. [23]

Continuando con la aplicación del THEOS para mediciones analíticas el grupo de Li-Ming Zhang aprovechó las propiedades del precursor para fabricar biosensores de peróxido de hidrógeno amperométricos, usando electrodos de carbono de vidrio (GCE) como electrodos base, en la matriz de sílice se incorporaron "in situ" nanotubos de carbono multipared (MWCNT), para mejorar la resistencia y acortar el intervalo de tiempo de formación del gel, un derivado de carboximetilquitosano con restos de pireno (CMCSPy, compuesto que estabilizaba y catalizaba el sistema) y se inmovilizó enzima HRP para la detección electroquímica. [24] Mientras que lo observado por Yu. N. Kulchin y sus colaboradores, tiene que ver con la precipitación de sílice bioinspirada, ellos sintetizaron nuevos nanobiomateriales monolíticos de sílice sobre la base de varios polisacáridos naturales y con el precursor THEOS, demostraron que el material

nanocompuesto natural tenía propiedades ópticas y mecánicas únicas con cambios que indican la formación de un componente anti-Stokes con la formación de espectros supercontinuos, además cabe señalar que los nuevos materiales pueden denominarse biomiméticos, porque la técnica sol-gel utilizada (en donde se usan la proteína colágeno y el polisacárido quitina) es similar a la de los objetos biológicos como las esponjas de vidrio de sílice (en donde se emplea la proteína producida por las esponjas). [65]

Por otro lado y siguiendo su trabajo anterior J. Geserick y sus colaboradores [55], logran sintetizar un híbrido poroso con los óxidos mixtos de Si/Ti utilizando los respectivos precursores modificados con glicol coprecipitados y posteriormente se investigó el comportamiento de los mismos como sustratos para los catalizadores de Au y el rendimiento de los catalizadores resultantes en la reacción de oxidación de CO y se comparó con los catalizadores soportados en anatasa mesoporosa y rutilo sintetizado de manera análoga, siendo los catalizadores sintetizados los de mayor actividad. [66] Entre las diversas aplicaciones del THEOS, también se encuentra la creación de columnas cromatográficas a partir de monolitos de sílice mesoporosos. En esta área Miriam Keppeler y sus colaboradores, aportan su investigación, en donde prepararon monolitos de sílice bimodales mediante una reacción de condensación conjunta de THEOS con clorometil-trimetoxisilano o 3-(cloropropil)-trietoxisilano, seguida de una conversión de los grupos cloro en grupos azido, por sustitución nucleófila con NaN_3 en N, N-dimetilformamida (DMF), demostrando que la exposición a un medio que contiene azida puede verse como un nuevo enfoque postsintético para influir en las propiedades mesoestructurales de los geles de sílice. [67]

Siguiendo el mismo procedimiento, Keppeler y sus colaboradores, realizaron una reacción clic dentro de los monolitos de sílice, después de realizar la condensación conjunta, efectuaron una cicloadición 1,3-dipolar catalizada por Cu (I) con varios alquinos, dando como resultado una conversión completa de los grupos azido para las muestras, demostrando con ello que las azidas podrían convertirse en las unidades funcionales necesarias, [68] teniendo así un gel monolítico funcionalizado con diversas aplicaciones, una de ellas como ya se había mencionado, el desarrollo de materiales para columnas cromatográficas específicas.

Mientras los autores de [23, 24, 64, 65, 66, 67, 68] investigaron algunas de las aplicaciones del THEOS, Mehrnaz Gharagozlou estudió los efectos de las temperaturas de calcinación que varían de 400 a 1000 °C en las propiedades estructurales y magnéticas de los nanocompuestos formados por Co-ferrita dispersa en la matriz de sílice sol-gel, proveniente de THEOS, como precursor de sílice, indicando los resultados que las propiedades magnéticas de las muestras como el superparamagnetismo y el ferromagnetismo mostraron una gran dependencia de la variación de la cristalinidad y el tamaño de las partículas causadas por la temperatura de calcinación, además mostraron que la red de sílice proporcionó ubicaciones de nucleación para las nanopartículas de CoFe_2O_4 para confinar el engrosamiento y la agregación de nanopartículas, [69] por lo tanto con lo anterior se sabe que al controlar la temperatura de calcinación se pueden obtener nanopartículas de ferrita de cobalto de tamaño ajustable y controlables magnéticamente.

En otra dirección debido al estudio de Yu. N. Kulchin [65] se abrió la puerta a la investigación de las propiedades ópticas no lineales de los nanocompuestos biológicos y biomiméticos informados en tal documento ya que son de gran interés en términos de crear una nueva tecnología para la producción de fibra óptica, así como desarrollar nuevos elementos funcionales para aplicaciones fotónicas mientras que si se considera el uso de biocompuestos sol-gel para diversas aplicaciones también existe todo un campo de investigación al respecto, y conforme se tenga acumulación de información se conducirá a un progreso más rápido en sus aplicaciones, y a su vez, llevará a la aparición de nuevos y mejorados dispositivos para aplicaciones en estudios ambientales, forenses, analíticos, agrícolas y clínicos.

El tema de investigación general para el 2012 fue el atrapamiento de materiales dentro de una matriz de sílice, usando THEOS como precursor. Continuando con sus investigaciones Mehrnaz Gharagozlou, usó el mismo principio que en su trabajo anterior, [69] para formar nanocompuestos de $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ y $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ mediante la descomposición térmica de la parte orgánica a diferentes temperaturas de recocido que varían de 400 a 900 °C, siendo el papel principal del THEOS en este trabajo fungir como una red matricial de sílice que proporciona un entorno de nucleación para dispersar las nanopartículas de NiFe_2O_4 y $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, para agregarlas y engrosarlas, y así observar un comportamiento casi superparamagnético y ferromagnético. [70] Otro compuesto que fue encapsulado en una matriz de sílice, es el 5,10,15,20-tetrakis (1-metil-4-piridinio) porfirina (TMPyP) catiónico fotosensible, el cual se mantuvo en su forma de monómero libre y con alta estabilidad por al menos 3 meses, además se observó que el gel acarreador de sílice sostuvo una tasa de fotooxidación química del sustrato más alta y una mayor actividad fotobiocida contra E. coli. Estas propiedades hacen del compuesto THEOS-TMPyP materiales fotosensibles favorables. [71]

En el mismo año con el fin de evaluar la producción de hormonas esteroides (progesterona y estradiol) “*in vitro*” se llevó a cabo la inmovilización de células de mamíferos (folículos ováricos maduros de rata) dentro de matrices de sílice semipermeables (provenientes de THEOS) las cuales permiten la retención, viabilidad, funcionalidad y conservación de la estructura celular del componente atrapado, por al menos 9 días, de manera exitosa, demostrando así que las matrices de sílice son un soporte alternativo para la inmovilización de los folículos ováricos, lo cual podría conducir al desarrollo de sistemas de administración de hormonas basadas en células ováricas para el tratamiento de los síntomas de la menopausia y el síndrome de Turner minimizando los efectos adversos. [72] Con el mismo tema central de atrapamiento de materiales, el equipo de Ozlem Yesil-Celiktas, informó en 2013 sobre un eficiente microreactor monolítico con enzimas inmovilizadas (Glucosa-6-fosfato deshidrogenasa (G6PDH) y celulasa) fabricado utilizando la técnica sol-gel, con el precursor THEOS, en el cual la matriz de sílice protegió a las enzimas de la desnaturalización. [73]

Como se puede notar, el uso de matrices de sílice encuentra una aplicación creciente en biomedicina, oportunidad que Irina Postnova y sus colaboradores no dejaron pasar al encapsular en un gel de sílice, poligliceroles hiperramificados (HBP), mediante un procedimiento no tóxico (mineralización de macromoléculas), lo cual permitió obtener un hidrogel listo para aplicaciones

debido a la ausencia de productos malignos, además los geles son ópticamente transparentes en estado húmedo y seco lo que es muy prometedor para aplicaciones en dispositivos ópticos. [74] Sin embargo los compuestos biológicamente activos no son los únicos que se pueden atrapar en los esqueletos de sílice, lo cual es demostrado por K. M. Sergeeva y su equipo de trabajo quienes desarrollaron un método para la incorporación novedosa en una etapa, de puntos cuánticos (QDs) de sulfuro de cadmio (CdS) en una matriz de sílice formada a partir de THEOS. [75] Combinando la información propuesta en los trabajos anteriores, [65, 74, 75] Yu.N. Kul'chin y sus colaboradores formaron nuevos nanomateriales sólidos basados en THEOS, con adición de polisacárido hialuronato sódico y macromoléculas de poliglicidos hiperramificados con inclusión de nanopartículas de Au y CdS, los cuales permiten la generación del supercontinuo (propiedades no lineales) mediante la aplicación de pulsos de radiación de femtosegundos utilizando un láser de Ti:Zafiro. [76]

Como era de esperarse gracias a toda la información generada con anterioridad para el 2013 los compuestos híbridos eran ya bastante usados y valorados, razón por la cual, Peter N. Coneski y su equipo de trabajo, al saber que los compuestos híbridos son una clase de material que puede potenciar y combinar las propiedades tanto de compuestos orgánicos como inorgánicos, generaron un método para incorporar contenido inorgánico en materiales de uretano usando reticuladores de silicato y en su investigación descubrieron que los silanos modificados con glicol permiten la preparación fácil de materiales de uretano altamente reticulados en ausencia de catalizadores y con el uso de poco o ningún disolvente. [77] Conociendo esta información Coneski y sus colaboradores usaron dos silanos (THEOS y MeTHEOS) en combinación con poliuretanos antimicrobianos hidrolizables (mediante la reticulación de oligómeros de uretano terminados en isocianato) con el objetivo de realizar formulaciones para recubrimientos marinos ecológicos, que coincidan con la efectividad de los copolímeros de pulido automático de tributilestano, logrando tener al menos 2 formulaciones que mostraron actividad antibacteriana contra *S. aureus*, así como una biblioteca de poliuretanos hidrolizables (por combinación de reticuladores con una variedad de sales de amonio cuaternario y poliisocianatos) con propiedades mecánicas, térmicas, hidrolíticas y antimicrobianas controlables, prometiendo así aplicaciones como un recubrimiento marino anticrustrante. [78]

Por otra parte enfocándose en la síntesis de materiales mesoporosos como vertiente de aplicación del THEOS, Jérémie Nestor y sus colaboradores desarrollaron un método simple de un solo paso para obtener materiales monolíticos de SiO₂ con una distribución bimodal de tamaño de poro meso y macroporoso, el cual consiste en preparar emulsiones altamente concentradas mediante la adición lenta de gota a gota de hexadecano a la mezcla de tensioactivo (polioxiétilen alquil éter), solución acuosa de hidróxido de sodio y THEOS, bajo agitación vigorosa, en un pH de entre 8.8 y 11.4 a 95 °C, las emulsiones se enfriaron y se dejaron reaccionar por 1 semana a 25 °C, se lavaron con acetona y agua, posteriormente se secaron por congelación, finalmente las muestras se calcinaron en un horno y así obtuvieron monolitos de sílice ordenados mesoporosamente. [79] Con el mismo tema de investigación en otro trabajo I. V. Postnova y su grupo de trabajo sintetizaron un material de sílice biporoso monolítico del tipo SBA-15 mediante el

método sol-gel, utilizando el copolímero tribloque P123 en una solución acuosa en presencia de glicerol (usado como codisolvente y catalizador de la reacción sol-gel) sin calentamiento. [80] Al siguiente año Somit Kumar Singh y sus colaboradores al igual que Peter N. Coneski [77, 78] presentaron una ruta para la síntesis de compuestos híbridos poli(alcohol vinílico)/Sílice, de bajo costo y amigable con el medio ambiente. Estos compuestos adsorbieron de manera eficiente Hg(II) a pH 6.5, [81] ofreciendo con esta investigación un método nuevo para la remediación del medio ambiente así como una matriz para atrapamiento de enzimas con afinidad hacia el mercurio, aplicación similar a la encontrada con el gel nanoporoso híbrido THEOS/PEG en el cual se inmovilizaron fibroblastos de prepucio humano y los fibroblastos embrionarios de ratón, lo cual condujo a la conclusión de que los geles y la matriz desarrollados aquí tienen aplicaciones potenciales muy significativas en la ingeniería de tejidos y en el tratamiento personalizado del cáncer ya que las células inmovilizadas podían recuperarse mecánicamente fácilmente del gel y, después de la incubación, proliferar normalmente. [82]

Otra aplicación muy interesante, ésta inspirada en la biomineralización de la sílice, en donde se presentan materiales transparentes con atractivo para diferentes tareas de óptica no lineal, como medios favorables para filamentación de bajo umbral y la generación de supercontinuo, el elemento morfológico principal es una red que consiste en fibrillas reticuladas, formados por sílice que cubren polisacáridos de macromoléculas de hialuronato de sodio o de políglicol hiperramificado, el método de creación de dichos materiales son medios híbridos de síntesis basados en tecnología sol-gel, [83] el mismo método de síntesis utilizado en proyectos donde la mesoporosidad de la sílice es necesaria.

Tal es el caso de Sylvia Flaig y sus colaboradores, quienes aprovecharon el proceso sol-gel para crear monolitos de sílice-titanio organizados jerárquicamente, los cuales novedosamente se sintetizaron en condiciones puramente acuosas, en donde se obtiene una dispersión muy homogénea de los centros de titanio coordinados tetraédricamente en la matriz de sílice. [84] Otro claro ejemplo del empleo de la tecnología sol-gel se visualiza en el trabajo de Sarah Hartmann y sus colaboradores, quienes novedosamente lograron sintetizar monolitos de sílice organizados jerárquicamente, mediante el empleo de copolímeros lineales de bloque encontrados comercialmente PEO-PDMS-PEO (Tego Glide 440), quienes además de sintonizar los tamaños de poro, ofrecen la posibilidad de adaptar la polaridad de la superficie del sistema mediante una degradación termo-oxidativa gradual de los bloques de PEO hidrófilos que dan como resultado monolitos de sílice hidrófobos con restos de siloxano integrados dentro de los poros sistema. [85]

Continuando con el proceso sol-gel también se encuentra la investigación de Dmitriy Proschenko y sus colaboradores quienes de igual manera en su estudio obtuvieron geles de sílice transparentes en donde encapsulaban partículas de oro y de CdS, obteniendo unas buenas propiedades ópticas no lineales como en el trabajo de Yu.N. Kul'chin y sus colaboradores [76] además Dmitriy Proschenko y sus colaboradores investigaron las características de la formación de una estructura de filamentos en los nuevos materiales nanocompuestos con nanopartículas de Au y CdS como resultado de la interacción con pulsos de láser de femtosegundo. [86] Con el objetivo de continuar la investigación de sus colegas [75] Galkina y Sergeev siguieron incursionando sobre el

conocimiento de la estructura de los puntos cuánticos de CdS (0.3% masa), en la matriz de gel (50% THEOS) lo cual se investiga mediante dispersión de rayos X de ángulo pequeño (SAXS), y mediante lo cual determinaron que la forma, el tamaño y la distribución del tamaño de las nanopartículas de CdS variaban dependiendo las propiedades de la matriz de sílice, información que es valiosa desde el punto de vista práctico, ya que permite producir compuestos con las características funcionales específicas requeridas para su aplicación. [87]

Teniendo como antecedentes las investigaciones que involucran QDs, una matriz de sílice (proveniente de THEOS) y el cambio de propiedades ópticas del sistema [75, 76, 86, 87] S. S. Voznesenskiy y su grupo de investigación, estudiaron la modificación inducida por láser de las propiedades ópticas de un nanocompuesto basado en QDs de CdS encapsulados en una cubierta de ácido tiomálico que se incrusta en una matriz de sílice porosa, encontrando que existe un desplazamiento de la luminiscencia del compuesto hacia el rojo, así como un aumento de 15 veces en el coeficiente de absorción del nanomaterial debido a la aglomeración de QDs, [88] lo cual es ventajoso y prometedor para algunas aplicaciones en el área de fotónica. [88]

Con un tema de investigación distinto, un poco más inspirado en la biocompatibilidad del THEOS, el equipo de N. V. Povarova, en el 2015, utilizaron el THEOS como sustrato para las silicateínas, una familia de enzimas que juegan un papel clave en la formación del esqueleto de esponja marina demostrando que la reacción con THEOS procede mucho más intensamente que con TEOS, siendo esta una buena opción para la formación de sílice amorfa *"in vivo"*. [89] Continuando con las investigaciones sobre el tema de las silicateínas Yury N. Shkryl y sus colaboradores al siguiente año, presentan evidencia de que la silicateína LoSiLA1 de la esponja marina *Latrunculia oparinae* cataliza la síntesis *"in vitro"* de cristales de SiO₂ hexa-tetraédricos de 200-300 nm, [90] mientras que D. G. Kamenev y sus colaboradores revelaron, mediante microscopía electrónica de barrido, cristales hexagonales y octaédricos de óxido de silicio puro provenientes de la actividad de polimerización de una enzima recombinante (nueva enzima de catepsina tipo silicateína con fragmento de ADN que codifica el dominio catalítico de la enzima LoCath) que se mezcló con THEOS como fuente de sílice. [91]

Para aplicaciones de jerarquía se encontraron 3 aportaciones en el 2015, una de ellas perteneciente al grupo en donde Yury Shchipunov y sus colaboradores aplicaron dos silanos que contienen glicol (THEOS y MeTHEOS) para una síntesis sol-gel, en donde se obtuvo un recipiente SBA-15 mesoporoso bimodal y polimetilsilsesquioxano con macroporos, para ello se preparó SBA-15 mesoporoso ordenado con una gran área superficial y un alto volumen de poros por medio de THEOS y polimetilsilsesquioxano amorfo, usando MeTHEOS, en este último se observó que los grupos metilo introducidos hicieron a la sílice hidrófoba y se demostró que los polimetilsilsesquioxano bimodales poseían una capacidad de absorción rápida y selectiva al derrame de petróleo en la superficie del agua. [92] Otra investigación fue llevada a cabo por Miriam Keppeler y sus colaboradores quienes prepararon geles de sílice meso / macroporosos organizados jerárquicamente y funcionalizados con grupos azido mediante la condensación conjunta de THEOS con clorometiltrimetoxisilano o 3-(cloropropil)-trietoxisilano y la posterior conversión de los grupos cloro por sustitución nucleofílica con NaN₃ en N,N-dimetilformamida

generalmente a 60°C por 5 días, obteniendo funcionalidades azido. [93] Y finalmente el estudio en donde Sylvia Flaig y sus colaboradores investigaron la influencia de diferentes ácidos (HCl, H₂SO₄, HNO₃, HBr, CH₃COOH) en la formación de monolitos de sílice organizados jerárquicamente, en general, es posible la preparación de monolitos de sílice macro / mesoporosos independientemente del ácido sin embargo, la fuerza ácida y la naturaleza del anión son importantes y deben considerarse en la síntesis de materiales de sílice, [94] la investigación presente ayuda a acumular datos importantes de comportamiento de THEOS ante distintos ácidos lo cual puede ayudar a generar materiales con ciertas especificaciones conllevando a obtener mayores beneficios de este compuesto.

En un esfuerzo por obtener Silicio grado metalúrgico, a partir de alcoxisilanos destilables, como una alternativa al proceso convencional de obtención del mismo (llevado a cabo a 1900 °C), Richard M. Laine y sus colaboradores presentaron en 2016 la despolimerización de SiO₂ catalizada por bases, con la acción de dioles, para formar alcoxisilanos espirocíclicos destilables y Si(OEt)₄ (TEOS, tetraetoxisilicato). En un procedimiento típico el diol se hace reaccionar con una fuente de sílice (en este caso cenizas de cáscara de arroz), en presencia de una base fuerte (NaOH al 10%), para formar agua y alcoxisilanos espirocíclicos destilables o polímeros de sílice con hasta el 98% de rendimiento, proporcionando así rutas económicas para la obtención de sílice precipitada, coloidal o pirógena de alta pureza, en un ejemplo de síntesis, si se usa etilenglicol (anticongelante) como diol, inicialmente se produce THEOS, Si(OCH₂CH₂OH)₄, al calentar el producto se obtuvo un polímero de Si(OCH₂CH₂O)₂, el cual al mezclarse con Etanol y una pequeña cantidad de ácido produce monómeros de TEOS, Si(OEt)₄, precedentemente estos se destilan, se queman, se tratan con agua y ácido y dan como resultado sílice precipitada de alta pureza o sílice pirógena (Figura 4), la cual puede ser usada para producir silicio metalúrgico con 99.9999% de pureza sin purificación adicional. [95] El trabajo de Richard M. Laine y sus colaboradores nos informa de un método no tan convencional de obtención del THEOS, el cual no era su propósito principal, (mencionado en [42] con modificaciones. Figura 13) y su posterior aplicación para la obtención de silicio grado metalúrgico de una manera más verde a la tradicional.

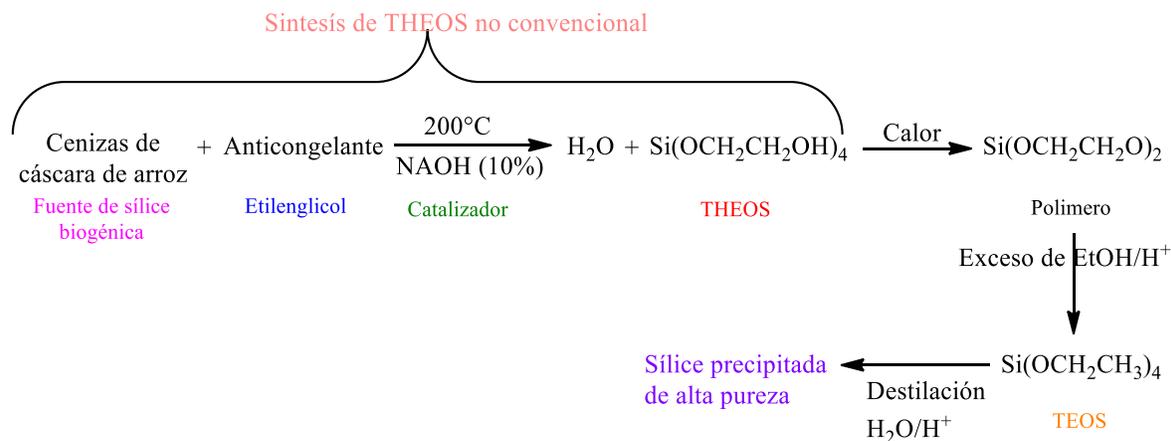


Figura 13. Síntesis de THEOS a partir de fuentes de sílice biogénica con etilenglicol catalizada por bases fuertes. Modificada de [95]

Un campo de aplicación para el THEOS es el fungir como componente de un recubrimiento, como sucedió en 2013, [78] en donde fue utilizado para recubrimientos marinos anticrustrantes, en el 2016 M. Gharagozlou y sus colaboradores estudiaron el efecto de las nanopartículas anticorrosivas de níquel-ferrita y cobalto-ferrita dispersadas en matriz de sílice, proveniente del precursor THEOS, (NiFe_2O_4 - SiO_2 y CoFe_2O_4 - SiO_2) sobre las propiedades de protección contra la corrosión de un material de acero, demostrando que la dispersión de estas nanopartículas en la matriz de sílice, en comparación con las nanopartículas sin la matriz, dieron mejor resultado de protección contra la corrosión en los materiales de acero. [96]

Como se ha estado mencionando a lo largo del texto el empleo de THEOS generalmente lleva dos vertientes principales, una de las cuales se refiere a la síntesis de la sílice mesoporosa jerárquicamente organizada y los estudios realizados en el 2017 hablan en general de este tema. Florian Plutz y sus colaboradores proporcionaron un nuevo método de síntesis de sílice organizada jerárquicamente con una red macroporosa anisotrópica que comprende mesoporos organizados hexagonales en 2D, preparados mediante un sencillo proceso de alineación inducida por cizallamiento, dándose cuenta que las propiedades mecánicas están regidas por la anisotropía del material. [97] En otro estudio Alexander V. Koshkin y su equipo de trabajo investigaron las propiedades de fluorescencia de los geles de sílice mesoporosa que contienen complejos supramoleculares del yoduro de trans-4-[4-(dimetilamino)estiril]-1-metilpiridinio, que son complejos cucurbitáceas fluorescentes, los cuales abren las aplicaciones para el THEOS como matriz de geles fluorescentes. [98]

Ahora bien, se han visto aplicaciones y formas de síntesis de la sílice mesoporosa, proveniente de THEOS, por lo que con el fin de entender mejor los procesos que suceden en la sílice mesoporosa y con el objetivo de comprender la deformación que exhiben los mesoporos cilíndricos de la sílice porosa jerárquicamente estructurada inducida por adsorción, Christian Balzer y sus colaboradores llevaron a cabo una investigación en donde preparan un monolito de sílice, que trataron con trimetilclorosilano y posteriormente secaron y calcinaron, obteniendo una muestra con mesoporos bien definidos, con la cual pudieron llevar a cabo el análisis el cual sugiere que la deformación en la sílice estructurada jerárquicamente está dominada por la tensión en la dirección axial de los poros cilíndricos, lo cual anteriormente no se tenía en cuenta. [99] En otro estudio Irina Postnova y su equipo de trabajo lideraron una investigación para conocer el proceso de procedencia de la sílice tipo SBA-15, ellos observaron que al mezclar el precursor THEOS en una solución de copolímero de bloque, se desencadena un conjunto de transformaciones, de las cuales la primera es la autoorganización de micelas esféricas en la mesofase hexagonal, después se lleva a cabo una fusión unidireccional de las micelas que da como resultado una alineación paralela de cilindros agregados que determinan la estructura mesoporosa regular de la sílice. [100]

Para continuar con su investigación sobre el comportamiento de formación de la sílice tipo SBA-15 [80, 92] Irina Postnova y sus colaboradores llevaron a cabo el estudio sistemático de sistemas con diferentes concentraciones de copolímero de bloque en combinación con THEOS, para demostrar que la estructura, la morfología y la porosidad del material están determinadas por la relación THEOS/copolímero, por ejemplo, si se usa el 10% en peso de copolímero se forma un material

tipo SBA-15 que contiene mesoporos cilíndricos empaquetados hexagonalmente, demostrando así el papel que juega el copolímero de bloque en la síntesis de sílice tipo SBA-15. [101] Gracias a distintas investigaciones [80, 92, 100, 101] es posible entender que la formación de sílice mesoporosa tipo SBA-15 a partir de THEOS es ventajosa ya que es reproducible, no necesita la adición de ácido, disolvente orgánico o calentamiento. El proceso es “One Pot” y se forma un material monolítico bimodal con mesoporos y macroporos bien definidos. Continuando con la sílice mesoporosa, en el 2018 hubo una aportación importante realizada por N Rameli y sus colaboradores quienes realizaron nanopartículas de sílice mesoporosa usando diferentes tipos de líquidos iónicos (IL) como plantilla, en donde se observó que los diferentes cationes y aniones de los IL ejercían efectos variables sobre el tamaño de poro, área superficial y tamaño de la nanopartícula. [102]

Por otra parte, yendo hacia el lado más biocompatible del THEOS en el año 2018 hubo varias contribuciones al tema, ejemplificando, Guan-Hai Wang y Li-Ming Zhang emplearon quitosano y THEOS para formar geles híbridos electroactivos en base al complejo polianilina, mediante el proceso sol-gel; el quitosano actuó como plantilla, ya que en él injertaron la β -ciclodextrina (al complejo resultante lo llamaron CSCD) mediante la polimerización “*in situ*” (nueva ruta para la síntesis de PA-CSCD) se logró incorporar el complejo CSCD a la polianilina (PA-CSCD), complejo que catalizaba el proceso sol-gel, y finalmente, THEOS sirvió como soporte, al mezclarse con PA-CSCD se obtenían los geles híbridos con buena electroactividad redox, aplicables para un biosensor. [25] Otro caso se refiere a un estudio que pretende continuar con las investigaciones sobre la proteína procesadora de sílice de la esponja marina, [89, 90, 91] la silicateína, se realizó en el 2018 por Y. N. Shkryl y sus compañeros de investigación demostraron que a temperatura ambiente y en condiciones neutras, la silicateína recombinante inmovilizada provoca la policondensación rápida del THEOS para formar partículas esféricas y cristales hexagonales en menos de 5 minutos. [103] Siguiendo con la tendencia de bioinspiración, el precursor THEOS fue usado para atrapar la microalga marina *Porphyridium purpureum* y así preparar un elemento de bio reconocimiento en un procedimiento sol-gel en una sola etapa, se logra demostrar que la matriz proporcionó un efecto estabilizador dando supervivencia y funcionalidad a alta temperatura a la microalga, además esta matriz de THEOS debido a su gran transparencia óptica permitió estudiar las propiedades ópticas de *Porphyridium purpureum* que cuando se irradia con un láser, emite fluorescencia intensa, dando vida a un compuesto de reconocimiento del sistema fotosintético de *Porphyridium purpureum*. [104]

En otro estudio aprovechando que los geles provenientes de THEOS generan una matriz con alta transparencia óptica ideal para desarrollar materiales fotónicos, en el caso de Irina Postnova y sus colaboradores, se usó esta matriz proveniente de THEOS para encapsular QDs mediante el método sol-gel en condiciones totalmente acuosas. En este trabajo se descubrió que las propiedades fotónicas de los QDs se pueden regular por irradiación abriendo un campo de aplicación muy grande para este tipo de materiales. [105]

Recientemente, en el transcurso del año, 2019, varias aportaciones en el área de sílice mesoporosa han sido publicadas, en una de ellas se sintetizaron materiales de carbono

organizados jerárquicamente con una estructura inversa de mesoporos, su nanoestructura está compuesta de nanofibras empaquetadas hexagonalmente, para realizar dicho objetivo se realizaron nanomoldes de silicio con THEOS para después ahí obtener las nanofibras de carbono. [106] En general los materiales porosos organizados jerárquicamente exhiben combinaciones únicas de propiedades físicas y químicas dependiendo de sus tamaños de poro, estructura de poro y química de la superficie. [107]

En la investigación de Florian Plutz y sus colaboradores presentan los efectos de las condiciones de secado y los tratamientos posteriores a la síntesis sobre la química de la superficie, la estructura de los poros y las propiedades mecánicas resultantes de los monolitos de sílice estructurados jerárquicamente que comprenden poros en tres niveles jerárquicos (micro, meso y macroporos). [107] Con el objetivo de comprender la deformación de los mesoporos cilíndricos en 2D, se usaron muestras monolíticas que consistieron en una red macroporosa desordenada, las cuales fueron analizadas por dispersión de neutrones de ángulo pequeño *in situ* (SANS). En dicha investigación se demostró que incluso la adsorción de un fluido polar como el agua permite obtener isoterma de deformación significativas de muestras de sílice con porosidad jerárquica, por lo tanto, el SANS *in situ* abre la posibilidad de determinar las propiedades nanomecánicas de una amplia variedad de materiales mesoporosos ordenados que no pueden sintetizarse en forma monolítica. [108] En otro intento por conocer mejor el procedimiento de la síntesis de sílice tipo SBA-15, se ha propuesto un método simple para estudiar la formación de macroporos en una sílice, que se sintetiza usando THEOS en el copolímero de bloque P123 como plantilla a través de un protocolo propuesto para SBA-15, trabajo en el cual se ha encontrado que la formación y desarrollo de la estructura macroporosa ocurre en este sistema a través de la separación de fases por el mecanismo binodal. [109]

Recientemente en el cuerpo académico de química y tecnología del silicio se le ha dado un uso diferente al componente THEOS, este se trata de la obtención de un consolidante para materiales pétreos que sea más amigable con el medio ambiente, teniendo como ventajas ante precursores de consolidantes usuales (TEOS, TMOS), su capacidad de disolución completa en agua por lo tanto el vehículo de impregnación sería el vital líquido así mismo no se usarían disolventes orgánicos para su aplicación y además se aprovecha su capacidad de polimerizar "*in situ*", así como su gran compatibilidad con el sustrato (materiales pétreos), estas mismas propiedades son observadas en el compuesto MeTHEOS el cual es usado para la realización de un hidrofugante pétreo, teniendo así un "combo" conservador de materiales arquitectónicos y monumentales de origen pétreo.

En el grupo de investigación Dr. Cervantes, responsable del laboratorio de química y tecnología del silicio, se ha logrado optimizar la síntesis de silanos alcoxisilados, entre los que destacan THEOS y MeTHEOS, por medio de una modificación a la reacción tradicional, propuesta por Mehrotra e implementada por Hoffmann, [38, 40] a la misma relación que en la reacción de transesterificación directa, pero usando el catalizador de Piers Rubinsztajn, como en el caso del artículo propuesto por B. Kamino y sus colaboradores, quienes usan el catalizador BCF ($B(C_6F_5)_3$, Tris(pentafluorofenil)borano, para realizar una película delgada híbrida de triarilamina-siloxano, [110] logrando así el equipo del Dr. Cervantes, optimizar la reacción de síntesis de THEOS,

acortando tiempos de reacción (10 horas de reacción en lugar de 15 horas) y condiciones de calentamiento (Figura 14). Adicionalmente se propone el mecanismo de reacción ocurrido en la síntesis de THEOS con el uso de BCF. El cual se discute en la sección 7 del presente trabajo.

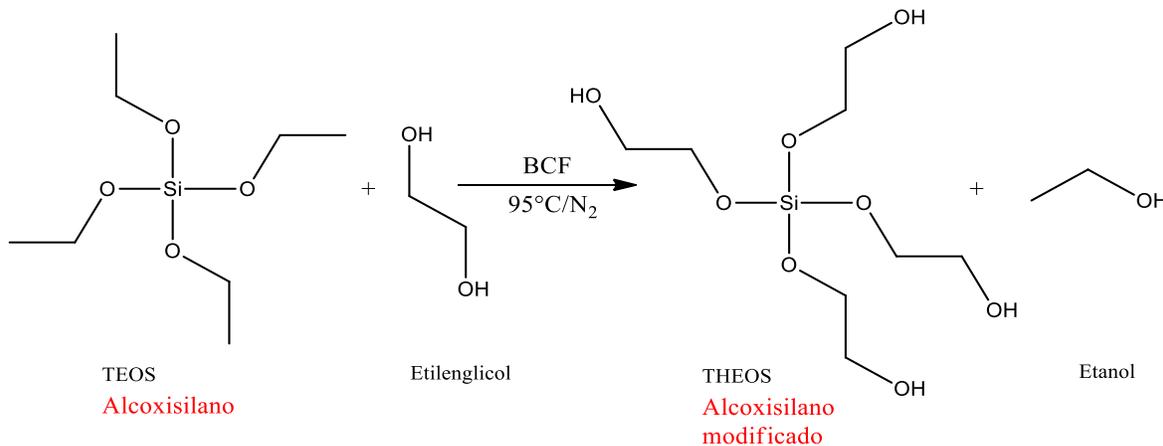


Figura 14. Síntesis de THEOS con el uso del catalizador de Piers Rubinsztajn.

1.2.3 El quitosano

El quitosano (unidades repetitivas de n-acetilglucosamina y glucosamina) es un polisacárido policatiónico derivado de la quitina natural (Figura 15). Se obtiene por desacetilación alcalina de la quitina y tiene ventajas tales como biodegradabilidad, no toxicidad, biocompatibilidad y buena capacidad de formación de película, [18] con propiedades biológicas muy interesantes, como propiedades de mejora de la permeación y mucoadhesividad, actividad anticoagulante, acción analgésica, actividad antioxidante, antimicrobiana, [111] y fluorescencia entre otras.

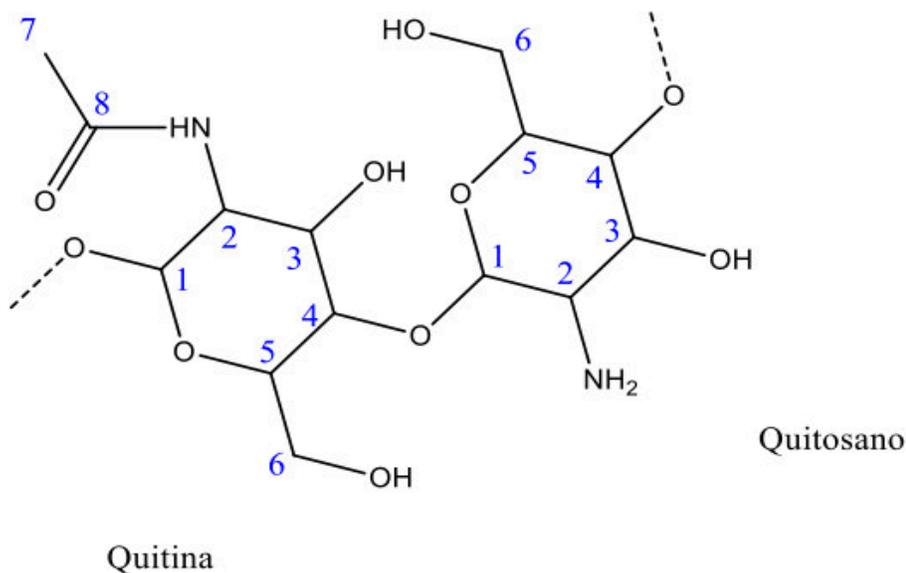


Figura 15. Estructura química del quitosano

La actividad antimicrobiana del quitosano se le adjudica a la presencia de un grupo amino por unidad repetitiva (el grupo amino adquiere carga positiva a pH inferior a 6.3) el cual interactúa con las cargas negativas de la pared celular de los microorganismos, generando un rompimiento o lisis de estas estructuras, que lleva a la pérdida de compuestos proteicos, por lo tanto a mayor número de grupos aminos libres, habrá mayor intervalo de inhibición y para ello es necesario mayor grado de desacetilación. Por otra parte, el quitosano tiene propiedad quelante, lo que permite que se pueda ligar a metales presentes en las estructuras externas de los microorganismos, inhibiendo así la producción de toxinas de estos, o algunos ciclos enzimáticos. [112]

La fluorescencia reportada en el quitosano es débil e intrínseca del material, la cual puede ser mejorada simplemente calentando la solución acuosa de quitosano, ya que esto ayuda a que el quitosano forme micelas, haciendo así que su fluorescencia inherente se agudice, otra forma de incrementar la fluorescencia es mediante la funcionalización en cualquiera de sus grupos funcionales. [113]

Este polielectrólito catiónico soluble en agua, es el segundo biopolímero más abundante del planeta sólo se encuentra por detrás de la celulosa. El quitosano es producido industrialmente a partir del tratamiento del exoesqueleto de algunos crustáceos, principalmente el cangrejo y el camarón, el cual tiene 40% de quitina, en peso. [13] El procedimiento para obtenerlo consiste en aislarlo de proteínas, minerales (en su mayoría calcáreos) y pigmentos. [114] El aprovechamiento de estos desechos constituye una oportunidad de desarrollo industrial, y a la vez, una solución inteligente para el problema ambiental que los mismos generan. [114]

Así mismo, el quitosano es un excelente formador de película, que posee tres grupos funcionales reactivos por unidad fundamental (dos hidroxilos y un grupo amino), lo que le confiere propiedades únicas y una gran compatibilidad con un sin número de sustratos habiéndose sugerido su aplicación en diversos campos [111] como por ejemplo, en el área biomédica, farmacéutica y biotecnológica, así como en la industria alimentaria, [111] agrícola, tratamientos de efluentes, productos plásticos biodegradables, entre otros. [114]

Mientras que la quitina no posee una amplia gama de usos en la industria química debido a su insolubilidad en agua, disolventes orgánicos y ácidos diluidos. El uso más importante de la quitina es su modificación química a quitosano, la cual consiste en eliminar en un grado entre 60% y 90% los grupos acetilos unidos a los grupos aminos de la molécula, mediante un procedimiento denominado desacetilación. [115] En la actualidad, el mercado para productos del quitosano recae principalmente, entre otros, en nutracéuticos (50%), protectores de alimentos en general (10%), formulaciones para cosméticos (5%), aplicaciones médicas, usos en la agricultura (5%), floculación (17%), textiles, pulpa y papel (Las últimas 3 suman 13%). [114]

Dentro de las aplicaciones en nutracéuticos, destacan, por su importancia, los productos derivados como la glucosamina, suplemento dietario considerado útil por su capacidad de reducir el dolor de articulaciones en pacientes con artritis. En los últimos años el uso del quitosano está más orientado hacia aplicaciones de alto valor agregado en la agricultura, la biomedicina y el cuidado

de la salud. [114] Esto debido a que posee grupos aminos libres que le infieren mejores propiedades químicas y físicas. [115]

Un factor de gran relevancia, es que los usos de la quitina y su transformación en quitosano son amplísimos, y este echo continuará generando cada vez más investigación, mayor especialización y un gran dinamismo en el desarrollo de productos que van hacia un mercado muy específico y de alto valor agregado, [114] por ejemplo el uso novedoso que se está proponiendo en este trabajo para el quitosano, el de incorporarse a formulaciones basadas en alcóxidos de silicio de empleo en la conservación arquitectónica.

1.2.4 El novedoso sistema Silano-Quitosano

Como se ha mencionado con anterioridad, el sistema THEOS-Quitosano ya se había probado con el paso del tiempo, el primer reporte del que se tiene conocimiento se dio a conocer en 2004. A partir de esta fecha se ha utilizado ampliamente la combinación de silanos glicosilados, en especial un nuevo precursor de ácido ortosilícico, completamente soluble en agua, THEOS combinado con polisacáridos, particularmente con quitosano. Se ha observado que los polisacáridos son compatibles con el THEOS ya que en una solución acuosa no se denotó separación de fases o alguna precipitación, así como se señala que la presencia del polisacárido cataliza la formación de sílice, sugiriendo que la catálisis es causada por una formación de enlaces de hidrógeno entre grupos hidroxilo en macromoléculas y los productos de hidrólisis del silano (silanoles), se menciona además que la estructura de los biomateriales formados depende en gran medida del polisacárido usado y la concentración del mismo. Por otra parte se indica que los procesos sol-gel proporcionan la formación de un hidrogel monolítico. [21]

Del otro lado de la balanza, los polisacáridos no gelificables, como el quitosano, son ayudados por la acción del THEOS a gelificar, generando sílice *in situ* mediante el proceso sol-gel, causando la mineralización de macromoléculas de carbohidratos que fortalecieron y reticularon la sílice. [22]

Utilizando esta nueva tecnología y con el conocimiento adquirido en los años previos, en 2006, sabiendo que debido a la formación de enlaces de hidrógeno entre grupos hidroxilo de los polisacáridos y los silanoles producto de la hidrólisis de silanos, se realizó un biosensor amperométrico, a partir de quitosano natural, que actuó como centro de nucleación para la sílice precipitada y THEOS, mediante el proceso sol gel, sin la adición de solventes orgánicos ni catalizadores, se desarrolló un nuevo material híbrido orgánico-inorgánico para la fabricación de un biosensor amperométrico de peróxido de hidrogeno, que tenía un buen rendimiento analítico, reproducibilidad y estabilidad de almacenamiento. Esta matriz llama la atención debido a su rigidez física, inercia química y estabilidad térmica. [18]

La biocompatibilización del quitosano con THEOS resurgió hasta el 2011, año en el que se usó el proceso sol-gel bioinspirado para realizar nanocompuestos que contenían colorantes ácido-base

solubles en agua, como naranja de xilenol y rojo de metilo unidos covalentemente al polisacárido quitosano e inmovilizados mediante el método de sol-gel usando THEOS, el cual es biocompatible con el quitosano. Los materiales nanocompuestos híbridos obtenidos en ese año, son ópticamente transparentes, lo que hace posible aplicarlos para desarrollar sensores para medir el pH. [23] Así mismo en 2011 se llevó a cabo la inmovilización de nanotubos de carbono a una pared de sílice, mediante el proceso sol-gel, asistida por quitosano, para detección electroquímica [24] Con este enfoque en 2018 se fabricaron geles híbridos electroactivos que podría aplicarse con éxito en un biosensor basado en HRP en base al complejo de polianilina soluble en agua, la cual tenía β -ciclodextrina injertada en quitosano (CSCD) y THEOS, mediante procesos controlables sol-gel, [25] siendo este el último trabajo del cual tenemos conocimiento en el que se usan los componentes THEOS y quitosano.

Sintetizando un poco a partir del 2004 el THEOS hizo posible sintetizar nuevos biomateriales monolíticos de sílice nanocompuestos sobre la base de varios polisacáridos mediante el procesamiento de sol-gel en soluciones acuosas sin la adición de un disolvente orgánico y un catalizador, lo cual no era posible antes con los precursores como TMOS y TEOS, marcando el THEOS la diferencia gracias a que este precursor es completamente soluble en agua. El THEOS además indujo la gelificación de las soluciones de polisacáridos, adquiriendo hidrogeles homogéneos y estables, con el tiempo estos polisacáridos promovieron la polimerización de sílice a través de la aceleración y la catálisis de procesos. Es probable que este efecto surja por la formación de enlaces de hidrógeno entre grupos hidroxilo de macromoléculas y silanoles generados por la hidrólisis del precursor la cual ocurre al poner el precursor en contacto con agua. El tiempo de gelificación para la transición sol-gel y las propiedades reológicas de la matriz del gel resultante depende de la cantidad de THEOS añadido. Por otra parte los polisacáridos sirvieron como plantilla para la sílice generada "*in situ*", la estructura y las propiedades de los biomateriales sintetizados dependían del tipo de polisacárido, el grado cargado de su macromolécula y la concentración de los mismos, lo que proporciona un medio para manipular la organización estructural de los nanocompuestos híbridos de polisacárido-sílice.

En resumen general, el THEOS fue descubierto por el grupo de Hoffmann [40] sin embargo fue propuesto una estructura muy similar por Mehrotra en 1967. [38] Más no fue hasta principios del siglo XXI que se empezaron a aprovechar sus ventajas, como el hecho de ser totalmente miscible en agua, biocompatible y resistente a un rango amplio de temperaturas y pH, etc., además el etilenglicol producido en el curso de la autohidrólisis del THEOS significa una ventaja ante el precursor TEOS y el etanol producido en el mismo proceso, ya que el EG no causó precipitación ni reestructuración de los tensioactivos, [40, 116] lo que indicaba una compatibilidad mejorada con los tensioactivos, además que esto facilitaba la formación de materiales mesoporosos ordenados. Al ser el EG un solvente orgánico biocompatible se logró la unión por primera vez de THEOS con polisacáridos para sintetizar nanomateriales híbridos. [45, 117] Por otra parte este compuesto puede formar sílice jerárquicamente organizada propiedad que fue aprovechada por Sarah Hartmann quien reportó su posible aplicación como fase estacionaria en cromatografía líquida de

alto rendimiento (HPLC), lo anterior es debido a que el THEOS permite generar tamaños de poro definidos en el mesoscópico y en la gama macroscópica. [118]

Ya para 2005 se tenían 2 vertientes totalmente marcadas, síntesis de materiales mesoporosos o jerárquicamente organizados [39, 41, 44, 46, 47, 54, 55, 59, 60, 61, 62, 63, 67, 68, 71, 79, 80, 81, 83, 84, 85, 92, 93, 94, 97, 98, 99, 100, 101, 102] y la biomineralización de sílice así como el uso de estos materiales (tanto mesoporosos como los bioinspirados) como matrices en donde se alojan enzimas, proteínas, quantum dots, entre otros, [18, 21, 22, 23, 24, 25, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 55, 56, 57, 58, 64, 65, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 82, 83, 85, 87, 88, 89, 90, 91, 96, 98, 101, 103, 104, 105] mismas que siguen presentes hasta la actualidad. Las aplicaciones del THEOS gracias a su uso como matriz se fueron ampliando conforme pasaba el tiempo, iban desde la formación de nuevos catalizadores [55, 66] hasta la detección de huellas dactilares latentes, [57] pasando por todas las aplicaciones [18, 22, 23, 25, 45, 50, 52, 57, 58, 64, 67, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 81, 82, 83, 86, 87, 88, 89, 95, 96, 98, 100, 104, 110] sobre todo las biotecnológicas que puede llegar a tener gracias a su biocompatibilidad con sistemas biológicos, así como por sus uso como precursor de sílice para formar estructuras bien organizadas, algunas tipo SBA-15 y MCM-41, [61, 63, 80, 92, 100, 101, 108, 109] no dejando de lado la nueva aplicación en el área de consolidación de monumentos, propuesta en este trabajo. Por todo lo anterior es posible darse cuenta que el THEOS ha sido un material ampliamente utilizado con el paso de los años, que es ventajoso por sus propiedades para algunas aplicaciones con gran importancia las del tipo biotecnológicas y que se seguirá estudiando, ya que ofrece la creación fácil de materiales novedosos con aplicaciones tan diversas como la imaginación de los investigadores en cuestión.

Como es posible notar el THEOS, es un silano modificado con etilenglicol con propiedades muy interesantes, por ejemplo, su completa solubilidad en agua y su buena biocompatibilidad, sin embargo no es el único silano con estas propiedades tal es el caso del MeTHEOS que además de ser muy similar al THEOS en estructura y de poseer las ventajosas propiedades que posee el THEOS, provee como resultado de su hidrólisis de una capa hidrofugante, la cual se vuelve muy llamativa para aplicaciones de recubrimientos y formación de sílice mesoporosa. Existen hasta la fecha varios estudios del compuesto entre los que se encuentran [77, 78, 92, 109], investigaciones que están en conjunto con el silano THEOS. El MeTHEOS en general tiene las mismas aplicaciones que el THEOS, solo que, en menor medida, es usado en la síntesis de sílice mesoporosa [92, 109, 119, 120, 121], es empleado en la biomineralización de sílice para la formación de matrices [122] además, es aprovechado para la creación de recubrimientos anticrustrantes [77, 78] por sus propiedades hidrófobas, siendo ellas de vital importancia para lo que se propone en este trabajo (recubrimiento de materiales pétreos).

Con la información propuesta a lo largo de los años, es fácil observar que uno de los usos del THEOS con mayor auge ha sido la biomineralización de la sílice, aplicación que también es vista en MeTHEOS, ya sea con polisacáridos, proteínas, glicoles, etc., por lo que un punto importante de este proceso es saber cómo actúan estos componentes con el THEOS y el METHEOS como silanos de interés, para la mineralización de la sílice bioinspirada, en un estudio realizado por Y. A. Shchipunov, T. Y. Karpenko en 2009, [21] se habla de que los efectos de los polisacáridos en el

precursor de sílice, están asociados con la presencia de grupos hidroxilo en sus macromoléculas, ya que estos pueden formar enlaces de hidrógeno con residuos de etilenglicol en la molécula precursora, posteriormente con grupos de silanol generados hidrolíticamente, en consecuencia estos puentes de hidrógeno formados podrían fomentar la condensación entre grupos silanol vecinos que sufren nucleación en macromoléculas de biopolímeros. [116] Por lo que es necesario profundizar en el estudio de la interacción silano-macromolécula, aspecto muy importante a desarrollar en este proyecto de tesis, ya que es fundamental investigar sobre las características del tipo de interacción que se presenta en el sistema silano-polisacárido.

Considerando que la observación coincide con reportes previos [21 y 116] en los que se hace referencia a la presencia de interacciones físicas, al entrar “el híbrido” en contacto con agua, el sistema en cuestión presumiblemente cambiaría sus propiedades, disociando sus componentes, mientras que en el caso de que lo que esté ocurriendo sea una interacción química, sus propiedades serían iguales a pesar de que se encuentre en contacto con agua, punto muy importante para las formulaciones a emplear en la conservación de materiales pétreos de inmuebles históricos, ya que su función es consolidar en caso de deterioro y proteger del ingreso del agua al material pétreo tratado.

A pesar de que se conoce que el THEOS y el quitosano son componentes biocompatibles que forman gel de sílice, es la primera vez que se usarán en conjunto para realizar un consolidante de materiales pétreos, de la misma manera no se ha descrito aún en la literatura el uso de MeTHEOS con quitosano para aplicación de un hidrofugante de materiales constructivos. Por lo que es de vital importancia determinar y caracterizar sus propiedades en conjunto y por separado de cada componente, así como su comportamiento en los materiales pétreos. Algunos de los tipos más representativos de materiales pétreos en monumentos históricos en México son de origen silíceo y calcáreo. La investigación en este campo se ha seguido desarrollando de forma activa en las últimas décadas, con el objetivo de resolver las grandes carencias que ofrecen los actuales consolidantes; su incapacidad para tratar rocas tipo calcita y la tendencia de los geles a fracturarse durante el proceso de secado, así como su aplicación base agua ya sea en materiales silíceos como en calcáreos. [8] Como se ha observado con antelación en el cuerpo académico de Química y Tecnología del Silicio se ha enfocado en resolver la problemática de los geles de sílice fracturados, sin embargo en el grupo no se ha indagado demasiado sobre la problemática de los materiales calcáreos y en la aplicación base agua a fin de eliminar los disolventes orgánicos de las formulaciones, es por eso que en este trabajo se trata de abarcar tales problemáticas.

2. Justificación

Es notorio que temas relacionados con el desarrollo de formulaciones empleadas en la conservación arquitectónica como consolidantes e hidrofugantes que pretenden subsanar problemas centrales tales como la mejora en la compatibilidad con sustratos tanto silíceos como calcáreos, se encuentran vigentes en la literatura. Es por eso que en esta propuesta de investigación se estudia la viabilidad de un polisacárido, el quitosano, en el campo de la consolidación de materiales pétreos que se complementa con la acción de alcóxidos de silicio buscando una sinergia tal, que sea potenciado el beneficio individual en un material híbrido.

Por otro lado es de vital importancia mencionar que en México se producen anualmente alrededor de 200 mil toneladas de camarón vivo y en las grandes camaroneras acuícolas del noroeste del país (que producen unas 130 mil toneladas), para las cuales se busca desde hace algunos años remediar y obtener provecho de esta fuente de contaminación ambiental, que constituyen la cáscara y la cabeza del crustáceo (residuos del principal producto de exportación: el camarón pelado congelado) y que ascienden el 30% en peso de la producción total. Así, existen actualmente importantes proyectos en el ámbito nacional para la obtención industrial y el desarrollo de nuevas aplicaciones del quitosano en áreas diversas como el tratamiento de aguas, la liberación controlada de fármacos, el desarrollo de materiales antimicrobianos y el tratamiento de enfermedades de plantas, entre otros. [123, 124, 125] Con estos datos se reafirma la propuesta del uso del quitosano como potenciador de las formulaciones conservadoras pétreas (consolidante e hidrofugante) dada su capacidad formadora de película y la alta compatibilidad que presenta con sustratos minerales de composición tan diversa como el carbonato de calcio o la hidroxiapatita y la sílice.

Así mismo si se toma en cuenta la existencia de antecedentes en la literatura de la interacción entre polisacáridos con el derivado del TEOS, el THEOS, compuesto que es altamente miscible en agua, y que permite obtener una formulación homogénea al combinarse con el quitosano (THEOS-QUI), se confirma la anterior propuesta ya que para los fines de la consolidación de materiales pétreos silíceos y calcáreos pudiese ser una alternativa muy interesante, pues si bien la hidrólisis del TEOS para aplicaciones en consolidación de materiales pétreos requiere de un catalizador de estaño, una ventaja de la presente propuesta, es la posibilidad de eliminar dicho catalizador de hidrólisis, ya que el mismo quitosano al interactuar con el THEOS pudiese acelerar el proceso sol-gel. Así mismo sintetizar el MeTHEOS, el tris(2-hidroxietil)metilsilano que corresponde a una formulación hidrofugante, teniendo como precursores los alquil-trietoxisilanos de fórmula general $\text{RSi}(\text{OEt})_3$.

Condensando lo mencionado anteriormente ante la inexistencia de un consolidante o hidrofugante derivado de compuestos de silicio que sea efectivo para materiales calcáreos, se propone el uso de THEOS, MeTHEOS y quitosano, ya que se sabe que estos componentes forman

una solución homogénea, utilizando agua como medio de aplicación, en el área de la conservación de materiales arquitectónicos y arqueológicos, donde el quitosano actuará como potenciador del consolidante o hidrofugante dada su capacidad formadora de película, actividad antimicrobiana y la alta compatibilidad que se espera pueda presentar con sustratos minerales como el carbonato de calcio y la sílice.

3. Hipótesis

La interacción química entre el THEOS o MeTHEOS y el quitosano, permitirá su uso como un híbrido potenciador en la conservación de materiales silíceos y calcáreos a partir de su compatibilidad con sustratos de naturaleza diferente.

4. Objetivo General

Sintetizar, caracterizar y estudiar materiales híbridos quitosano/alcoxilano (THEOS-QUI y MeTHEOS-QUI), con viabilidad para el campo de la conservación (consolidación e hidrofugación) de materiales pétreos constructivos silíceos y calcáreos de bienes inmuebles históricos arquitectónicos y arqueológicos donde las propiedades del alcoxilano se complementen con el quitosano, buscando una sinergia tal, que sea potenciado el beneficio individual en un material híbrido orgánico-inorgánico.

5. Objetivos Específicos

- El estudio que fundamente el desarrollo de formulaciones consolidante e hidrofugante base agua que se puedan emplear en materiales tanto areniscos como calcáreos.
- Disminuir el uso de disolventes orgánicos en los procesos de tratamiento de conservación de materiales pétreos areniscos y calcáreos mediante la síntesis de consolidantes e hidrofugantes base agua.

- Incrementar la compatibilidad entre consolidantes e hidrofugantes basados en derivados de alcóxidos de silicio-polisacáridos naturales base agua con materiales calcáreos patrimoniales.
- Ampliar el ámbito de utilización del quitosano, obtenido de la desacetilación de la quitina y que es producido industrialmente a partir del tratamiento del exoesqueleto de algunos crustáceos al investigar su aplicación en el área de la conservación de materiales pétreos patrimoniales.

6. Metodologías

La metodología general del proyecto se basa en describir los métodos y procedimientos empleados en la síntesis y caracterización de los precursores (THEOS, MeTHEOS y quitosano). Posteriormente, detallar el método de preparación de las formulaciones THEOS y MeTHEOS-quitosano con diferentes grados de desacetilación, su caracterización y los estudios para elucidar la interacción silano-polisacárido. Finalmente, los métodos seguidos para la aplicación en muestras de materiales constructivos de naturaleza silícea y calcárea seleccionadas de monumentos arquitectónicos y de sitio arqueológico, así como la metodología empleada para caracterizar las propiedades químicas y físicas de los materiales tratados para fines de su conservación

6.1 Consideraciones generales

A menos que se indique lo contrario, todas las reacciones fueron realizadas bajo condiciones de atmósfera inerte de nitrógeno gas en una línea de vacío (técnica Schlenk). El material de vidrio se secó previamente en horno de calentamiento a 150 °C durante un período de 12 horas.

Todos los compuestos químicos de partida y de referencia, al igual que los disolventes deuterados (cloroformo, DMSO, ácido acético, agua, etc.) fueron adquiridos en Sigma Aldrich grado reactivo y fueron utilizados sin posterior purificación, excepto el etilenglicol el cual se adquirió de JT Baker, se secó y se destiló previo a su uso. El quitosano además de haber sido adquirido en Sigma Aldrich, fue extraído de exoesqueletos de camarón según el procedimiento de López y colaboradores [115]

Los disolventes utilizados (THF, tolueno, cloroformo) fueron secados previamente sobre malla molecular de 4 Å bajo atmósfera inerte de nitrógeno gas siendo deoxigenados mediante burbujeo con nitrógeno gas antes de ser utilizados.

Los espectros de RMN de líquidos se realizaron en un Espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear Bruker de 500 MHz. Se usó como referencia para los espectros de ^{29}Si , ^{13}C , ^1H , hexametildisiloxano (desplazamiento químico a 6.54 ppm, 2.90 ppm, 0.04 ppm respectivamente en D_2O y 6.54 ppm, 1.96 ppm, 0.06 ppm respectivamente en DMSO deuterado) y TMS (desplazamiento químico a 0 ppm para todos los casos). El desplazamiento químico se reporta en ppm (δ). A menos que se indique lo contrario, las determinaciones se realizaron a temperatura ambiente. Para ^{29}Si y ^{13}C se realizaron secuencias con desacoplamiento de ^1H , predeterminadas por el equipo. Para el ^{29}Si , se usó la secuencia zgig, una secuencia en una dimensión con desacoplamiento de compuerta inversa, utilizando un pulso de 90°. Este experimento produce espectros de RMN desacoplados del núcleo de ^{29}Si con el de ^1H , sin mejora de la señal por el efecto nuclear Overhauser. El tiempo de relajación (D1) que se usó fue variable de 2 a 5 s, el tiempo de retraso para el disco I/O (D11) fue de 30 ms, con 4 scans ficticios (DS), y al menos 512

scans totales (NS). Para el ^{13}C , se usó la secuencia zgpg30, una secuencia en una dimensión con desacoplamiento de ^1H , utilizando un ángulo de giro de 30° . El resultado es un espectro de RMN de ^{13}C estándar con desacoplamiento de banda ancha de protones. El tiempo de relajación (D1) que se usó fue variable de 1 a 2 s, el tiempo de retraso para el disco I/O (D11) fue de 30 ms, con 4 scans ficticios (DS), y al menos 128 scans totales (NS). Para el ^1H , se usó la secuencia zg30, una secuencia en una dimensión, usando un ángulo de giro de 30° . Dando como resultado un espectro de RMN de protones de rutina. El tiempo de relajación (D1) que se usó fue de 1 s, con 2 scans ficticios (DS), y 16 scans totales (NS).

Los espectros de RMN de sólidos se realizaron en un Espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear Bruker de 400 MHz. Se usó como referencia para los espectros de ^{29}Si , talco (desplazamiento químico a -90 ppm). Para ^{13}C , la referencia fue adamantano (desplazamiento químico 28.80 ppm, 38.23 ppm). El desplazamiento químico se reporta en ppm (δ). Las determinaciones se realizaron a temperatura ambiente. Se realizaron secuencias tanto en CP-MAS como en MAS para todas las muestras. A una frecuencia de giro de 8000 MHz con al menos 4000 escaneos.

Los espectros FITR fueron recolectados en espectrofotómetro de infrarrojo por transformada de Fourier Spectrum FTIR 1600 acoplado a un accesorio ATR, reportándose en cm^{-1} . El equipo es controlado por el programa de computadora Spectrum 1000. Durante el análisis por IR las muestras estuvieron en contacto con la punta de germanio del ATR de 100 μm de diámetro. La recolección de los espectros IR se realiza a los 16 scans, con una resolución de 4 cm^{-1} , en el intervalo de frecuencia de 4000 a 650 cm^{-1} . Para cada espectro obtenido, se restó el efecto de fondo del aire (background).

Para los análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X (EDX) (SEM-EDX), se usó el microscopio de la Universidad de Guanajuato del Campus de Guanajuato, Sede Pueblito de Rocha. Las micrografías se obtuvieron en un microscopio electrónico de barrido EVO15-HD ZEISS y las condiciones de alto de vacío. Se eligieron micrografías de 1000, 5 000 y 10 000 aumentos.

Los análisis térmicos (TGA/DTA/DSC), se llevaron a cabo utilizando una termobalanza TGA Q-500 acoplada a un horno estándar, en atmósfera de aire. La velocidad de calentamiento aplicada en los análisis fue de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Un software propiedad Universal fue utilizado para calcular la velocidad de pérdida de peso contra la temperatura y obtener la curva DTA.

La caracterización textural de los materiales (área superficial, volumen y diámetro de poro), se llevó a cabo mediante fisisorción de nitrógeno del método de BET (SBET) en un equipo Micromeritics Trstar II, degasificando a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ las muestras por al menos 3 horas con flujo de nitrógeno gas. Las isotermas de adsorción/desorción se determinaron a temperatura del nitrógeno líquido ($-196 \text{ }^\circ\text{C}$) y a una presión de al menos 6 atmósferas, analizando las muestras por al menos 12 horas

6.2 Síntesis y caracterización del THEOS y el MeTHEOS.

La síntesis del THEOS y MeTHEOS se realizó siguiendo el método reportado por Mehrotra [38] con modificaciones realizadas por Hoffmann y sus colaboradores [40] a partir de la reacción de transesterificación directa. Así mismo, se describió una nueva síntesis en la que se recurrió a la reacción de Piers-Rubinstajn.

6.2.1 Síntesis por Transesterificación directa (TD)

En esta síntesis el precursor de sílice, THEOS, se sintetizó mediante condiciones controladas, atmósfera inerte (nitrógeno gas) y a 140 °C. En este caso por cada equivalente de TEOS se usaron 4 equivalentes de etilenglicol (ya que se intercambian cada resto de etóxido en una molécula de TEOS por etilenglicol) y se producirá un equivalente de THEOS y 4 equivalentes de etanol (Figura 16). El precursor MeTHEOS se sintetiza mediante el mismo método, solo que en lugar de 4 equivalentes se necesitan 3 equivalentes de etilenglicol (Figura 17).

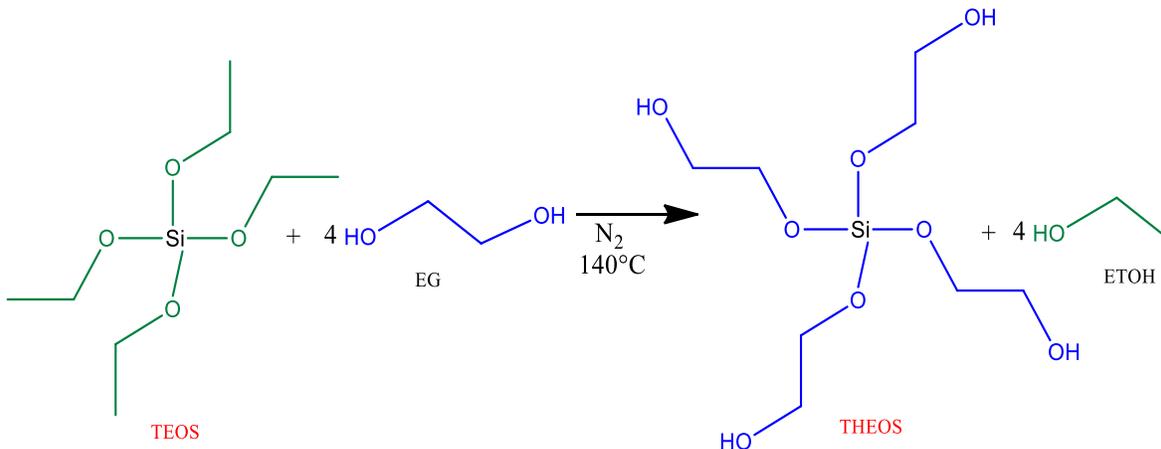


Figura 16. Síntesis de THEOS por transesterificación directa

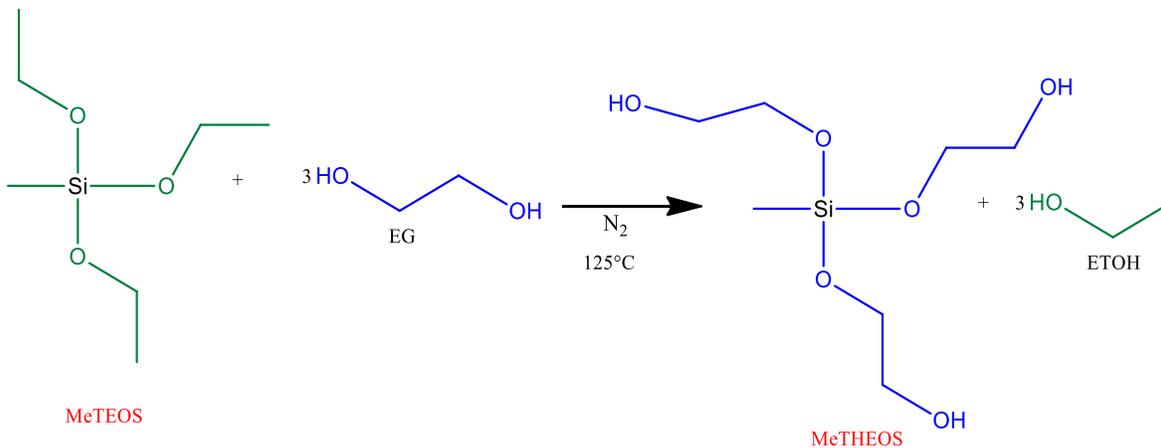


Figura 17. Síntesis de MeTHEOS por transesterificación directa

El sistema de reacción consistió en un matraz balón fondo redondo de dos bocas esmeriladas inmerso en un baño de aceite y colocado sobre un agitador magnético. Una de las bocas, se une a un sistema de destilación consistente en una columna fraccionadora Vigreux unida a un condensador simple mediante un conector a 45°. El condensador a su vez, unido al matraz colector de destilado a través de un conector a 90° provisto de una salida lateral que se une a la línea de vacío e ingreso del nitrógeno gas. La otra boca del matraz de reacción, es empleada para la adición de los reactivos. La agitación se proveyó mediante un agitador magnético. Con el fin de asegurar la remoción efectiva del aire del sistema de reacción, se realizaron tres ciclos de remoción, mediante el sistema de vacío para posteriormente dar ingreso al nitrógeno gas.

En una reacción típica, para el THEOS, por cada equivalente de silano se añaden 4 de Etilenglicol (EG), para ello se añadieron al matraz de reacción 21 mL de EG (23.83 g, 0.384 moles) recién destilado y se agitó por 30 minutos. Posteriormente, se adicionaron gota a gota 21.4 mL de TEOS (20 g, 0.0960 moles). La temperatura del matraz de reacción se llevó a 140°C y se mantuvo a lo largo de la reacción por lo que se cubrió el matraz y la columna Vigreux con un aislante consistente en lana de vidrio y papel de aluminio. El inicio de reacción, se considera a partir de la primera gota de destilado que se observe. El destilado es etanol y el producto será THEOS que permanece en el matraz de reacción. El tiempo de reacción se estimó entre 10 y 15 horas (Figura 18). Una vez finalizada la reacción, se retiró el matraz colector de etanol y el matraz de reacción con el producto, se conectó a la línea de vacío durante 8 horas a fin de remover la mayor cantidad posible de etanol residual.

Para el MeTHEOS se sigue el mismo procedimiento pero por cada equivalente de MeTEOS se necesitaran 3 de EG. En una reacción típica, se añadieron al matraz de reacción 7.4 mL de EG (8.35 g, 0.135 moles) recién destilado y se agitó por 30 minutos. Posteriormente, se adicionaron gota a gota 8.94 mL de MeTEOS (8 g, 0.045 moles). La temperatura del matraz de reacción se llevó a 125°C y se mantuvo a lo largo de la reacción por lo que se cubrió el matraz y la columna Vigreux con un aislante consistente en lana de vidrio y papel de aluminio. El inicio de reacción, se considera a partir de la primera gota de destilado que se observe. El destilado es etanol y el producto será MeTHEOS que permanece en el matraz de reacción. El tiempo de reacción se estimó entre 8 y 10 horas. Una vez finalizada la reacción, se retiró el matraz colector de etanol y el matraz de reacción con el producto, se conectó a la línea de vacío durante 8 horas a fin de remover la mayor cantidad posible de etanol residual.

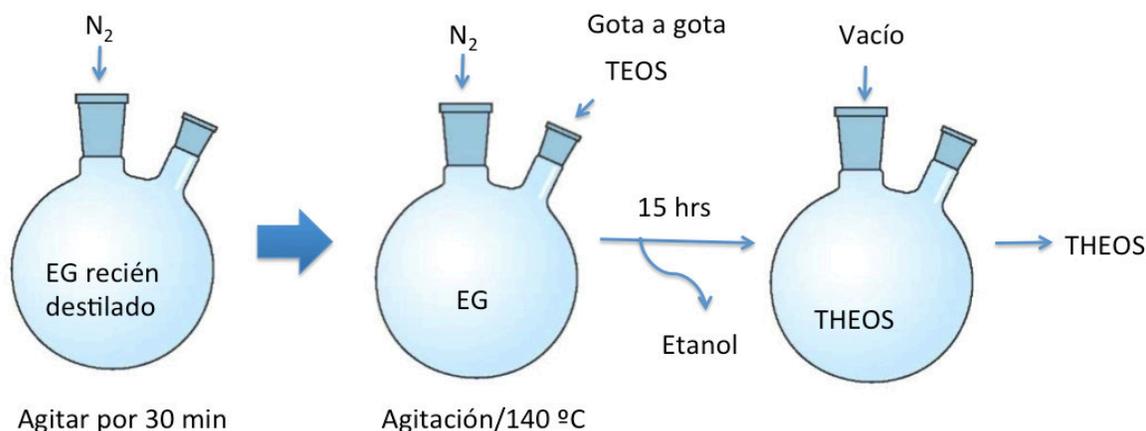


Figura 18. Esquema ilustrado de síntesis de THEOS por transesterificación directa.

6.2.2 Síntesis por transesterificación usando el catalizador de Piers Rubinzstajn (PR)

Al igual que en la ruta de síntesis por transesterificación directa, el THEOS por PR, se sintetizó intercambiando los cuatro restos etóxido en una molécula de TEOS por etilenglicol mediante condiciones controladas, en atmósfera inerte, con la diferencia de que al añadir el catalizador BCF en cantidades catalíticas, el tiempo de reacción y la temperatura de la misma disminuyeron de manera importante (de 15 horas a 8 horas) y respecto a la temperatura de 140 °C a 95 °C, respectivamente. En el caso del compuesto THEOS, por cada equivalente de su precursor TEOS se usaron 4 equivalentes de EG previamente destilado y 6×10^{-4} equivalentes de catalizador por cada grupo reactivo del TEOS (para la molécula TEOS se tienen 4 grupos etoxi, por lo tanto, 4 grupos reactivos, esto es 2.4×10^{-3} equivalentes de BCF) y como productos se obtiene un equivalente de THEOS y 4 equivalentes de etanol (Figura 19). El precursor MeTHEOS se sintetizó mediante el mismo método, a una temperatura de 95 °C, con 3 equivalentes de EG y 1.8×10^{-3} equivalentes del catalizador, ya que la molécula de MeTEOS solo tiene 3 grupos reactivos por unidad.

El mecanismo de reacción propuesto para estas reacciones, (Figura 52), fue propuesto con la colaboración del Dr. Miguel Ángel Melendez Zamudio, durante su estancia posdoctoral en el cuerpo académico de Química y Tecnología del Silicio coincidente con el desarrollo de las primeras etapas de desarrollo de este trabajo de tesis.

En una reacción típica, se añadieron al matraz de reacción 2.1 mL de etilenglicol (EG) (2.38 g, 0.0384 moles) recién destilado y 0.12 mL de una solución 0.25 g/mL de catalizador BCF (0.0030 g, 5.76×10^{-6} moles) agitando durante 30 minutos. Posteriormente, se adicionaron gota a gota 2.1 mL de TEOS (2 g, 0.00960 moles) a la temperatura del matraz de reacción (95 °C). La primera gota de destilado marca el inicio de reacción. El matraz y la columna Vigreux se cubrieron con un aislante consistente en lana de vidrio y papel de aluminio, para conservar la temperatura durante la reacción. El tiempo de reacción se estimó en 8 horas. El destilado es etanol y el producto THEOS

permanece en el matraz de reacción (Figura 19). Una vez finalizada la reacción, se retira el matraz colector de etanol. En el matraz de reacción, se desactivó el catalizador mediante el siguiente procedimiento: se adicionó una cantidad arbitraria de alúmina, se agitó y se hizo pasar por un embudo Büchner provisto de un papel filtro no. 1 y una capa delgada de zeolita a fin de realizar una filtración al vacío. El matraz se enjuagó con suficiente cantidad de etanol y se empleó como líquido de lavado del filtro. El matraz con el filtrado se conectó a la línea de vacío para remover el etanol residual durante al menos 8 horas y si es requerido, otro periodo de tiempo en la estufa a 90 °C.

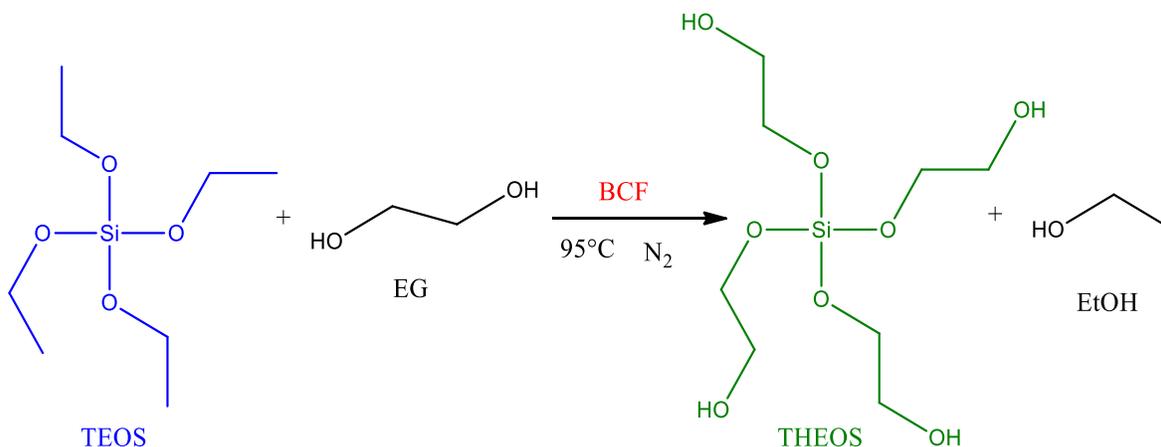


Figura 19. Síntesis de THEOS por transesterificación usando el catalizador de Piers Rubinstajn (P.R)

Una vez obtenidos los compuestos se lleva a cabo la caracterización de dichas moléculas, la cual consta de análisis utilizando Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ²⁹Si, así como Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR). A estos compuestos además se le realizaron los análisis térmicos.

6.2.3. Experimento de seguimiento de reacción de transesterificación directa de síntesis de THEOS empleando RMN de ²⁹Si en solución

Con el fin de determinar el tiempo de reacción, se realizó una síntesis de THEOS por TD y se tomó una pequeña alícuota del producto al inicio de reacción, a las 3 horas, a las 7 horas, a las 10 horas y a las 16 horas de haber iniciado la reacción, cada alícuota fue colocada en un tubo de RMN y fue analizada lo más pronto posible. Para su análisis las muestras se diluyeron en DMSO deuterado, como referencia se usó un capilar de hexametildisiloxano, y se usó la secuencia de pulsos preestablecida para ²⁹Si, como se indica en la sección de consideraciones generales con un tiempo de relajación D1 de 3s y con 624 escaneos totales.

6.3 Extracción y caracterización de quitosano

La extracción de quitosano ha sido un objetivo importante del proyecto, ya que se pretende utilizar un desecho de la industria camaronera, la “cáscara” del camarón, ya que es una parte no comestible para el humano, y de ella se generan millones de toneladas, [126] provocando una contaminación al medio ambiente. Se extrae de la quitina, la cual se encuentra distribuida ampliamente en la naturaleza, ya que después de la celulosa es el polímero natural más abundante. El grado de desacetilización del quitosano, juega un papel preponderante en su actividad antifúngica, ya que a mayor cantidad de grupos amino libres, mayor actividad antimicrobiana se tendrá, esta propiedad es adicional a las propiedades consolidantes/hidrofugantes que nuestra formulación presentará, siendo esto una ventaja de nuestra formulación conservadora.

Para la extracción de quitosano (desacetilación básica heterogénea, tiempos cortos, temperaturas altas) se sigue el procedimiento de 5 pasos establecido por López y colaboradores [115] con algunas modificaciones propuestas por Beil y colaboradores. [127] La desacetilación de la quitina para la obtención de quitosano, se realiza siguiendo el procedimiento de Cocoltzi y colaboradores [126] con algunas modificaciones de Beil y colaboradores. [127] El procedimiento general (Figura 20) es el siguiente:

- Preparación de la muestra: Selección de exoesqueletos de camarón, lavado con agua destilada, secado a 60-70 °C y molido al gusto. En este paso se elimina la suciedad superficial del exoesqueleto.
- Desmineralización: Los exoesqueletos de camarón secos y molidos o cortados al tamaño deseado, se sumergen por 2 horas a temperatura ambiente, en una solución de HCl 2N (16.6 mL HCl concentrado/100 mL de agua destilada) preparada previamente, en relación 1:10. Esto significa que por cada 5 g de restos de camarón seco se usan 50 mL de HCl 2N. Una vez pasado el tiempo de remojo, se lavan los restos de camarón con agua destilada hasta obtener pH neutro. En esta etapa se pierden los minerales que acompañan a la muestra como lo es el carbonato de calcio.
- Desproteínización: Los exoesqueletos de camarón de la etapa anterior, se sumergen por 2 horas a 90 °C, en una solución de NaOH al 3% (3 g NaOH /100 mL de agua destilada) preparada previo al experimento, en relación 1:10, lo que significa que por cada 5 g de restos de camarón seco se usan 50 mL de NaOH al 3%. Una vez pasado el tiempo de remojo, se lavan los restos de camarón con agua destilada hasta obtener pH Neutro. Es aquí cuando de la muestra se desprende la porción cárnica remanente.
- Despigmantación: Los restos de camarón se sumergen por 40 minutos a temperatura ambiente, en una solución de etanol, o hipoclorito de sodio comercial (cloro comercial) al 1%, preparada previa al experimento, en relación 1:10, lo que significa que por cada 5 g de restos de camarón seco se usan 50 mL de etanol o la solución de cloro comercial. Una vez pasado el tiempo de remojo, se lavan los restos de camarón con agua destilada hasta obtener pH neutro. Derivado de este proceso la muestra pierde los pigmentos total o parcialmente.

Una vez concluidas las etapas descritas, se seca el sólido a 70 °C por al menos 12 horas.

Hasta este paso, se obtiene lo que se conoce como quitina. A partir de ésta, se obtendrá el quitosano.

- Desacetilación: Se pesa una cantidad de la quitina obtenida y se sumerge en una solución de NaOH al 50% (50 g NaOH /100 mL de agua destilada) preparada previo al experimento, por 2 horas a 60 °C y luego por 2 horas a 100 °C, en relación 1:10, lo que significa que por cada 2 g de quitina seca se usan 20 mL de NaOH al 50%. Una vez pasado el tiempo de remojo, se lavan los restos sólidos con agua destilada hasta obtener pH neutro. Es aquí cuando la quitina se desprende parcialmente de los grupos acetilo de su estructura, para así obtener grupos amino libres en su lugar. En este punto se obtiene quitosano. Una prueba rápida para saber que se tiene quitosano, es diluyendo un poco del sólido en ácido acético al 1% (1 mL de ácido acético concentrado/100 mL de agua destilada) ya que si se disuelve es quitosano, si no lo hace es quitina. Una vez terminado el proceso se secan los sólidos a 70 °C por al menos 12 horas.

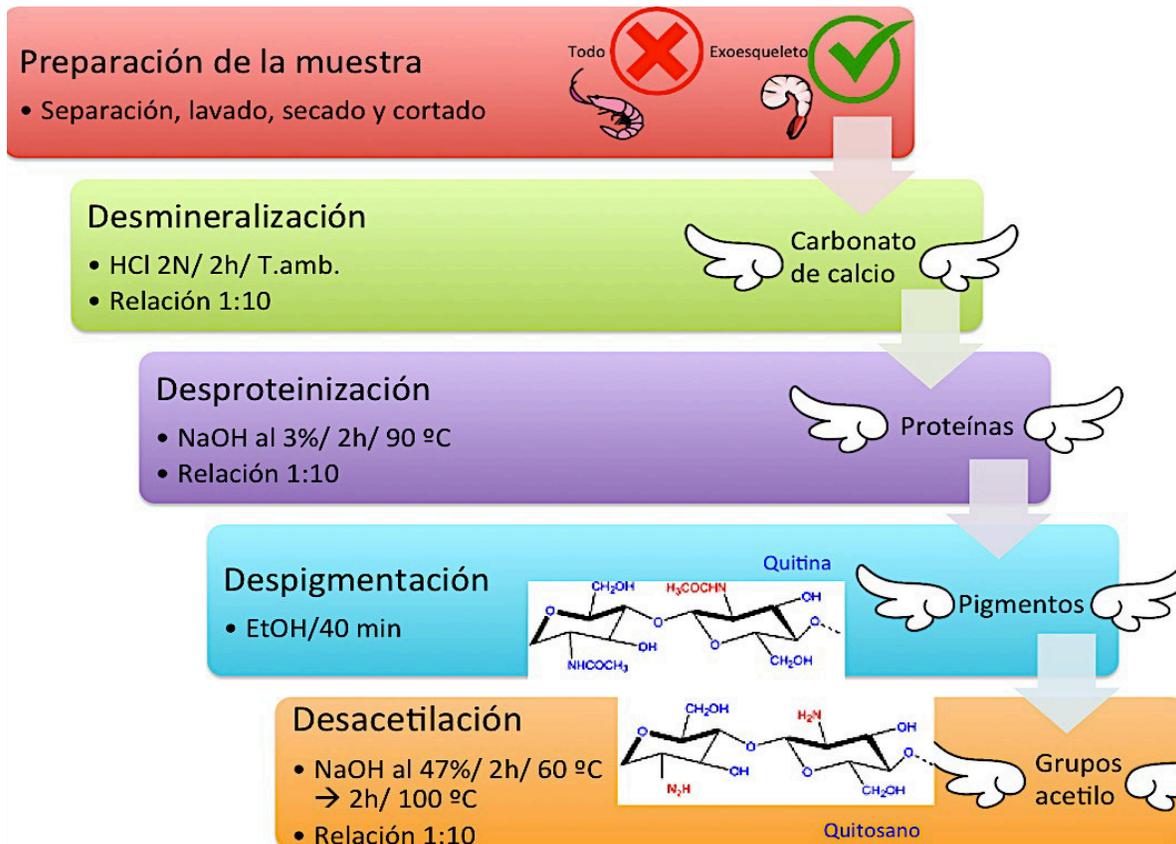


Figura 20. Procedimiento general de extracción de quitosano.

Una vez obtenido el quitosano, se lleva a cabo su caracterización empleando Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^{13}C , así como Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR). De manera complementaria, análisis térmicos, así como microscopía electrónica de barrido (SEM).

La caracterización del quitosano se lleva a cabo en estado sólido. Para ello, en primer término, se obtienen películas de quitosano al 0.5% en una solución de ácido acético al 1% (Figura 21), siguiendo el procedimiento de Baxter y colaboradores [128] con algunas modificaciones de Beil y

colaboradores. [127] En un procedimiento típico, se pesan 0.5 g de quitosano y se disuelven en 100 mL de ácido acético al 1%, manteniendo en agitación magnética la solución hasta que sea homogénea. En este punto, la solución se vierte en un recipiente-molde de plástico (normalmente una caja de Petri) y se espera a que seque (aproximadamente 3-4 días), a fin de obtener una película delgada y transparente de quitosano. Las películas se lavan por 20 minutos, con una solución desprotonadora de amoníaco metanólico (10 mL de hidróxido de amonio, 225 mL de metanol y 15 mL de agua). Pasado ese tiempo, se transfiere la película a un recipiente que contiene metanol y ahí se mantiene por 10 minutos. Posteriormente se seca la película resultante a 70 °C por al menos 2 días y se almacena en un desecador previo a su caracterización por FTIR.

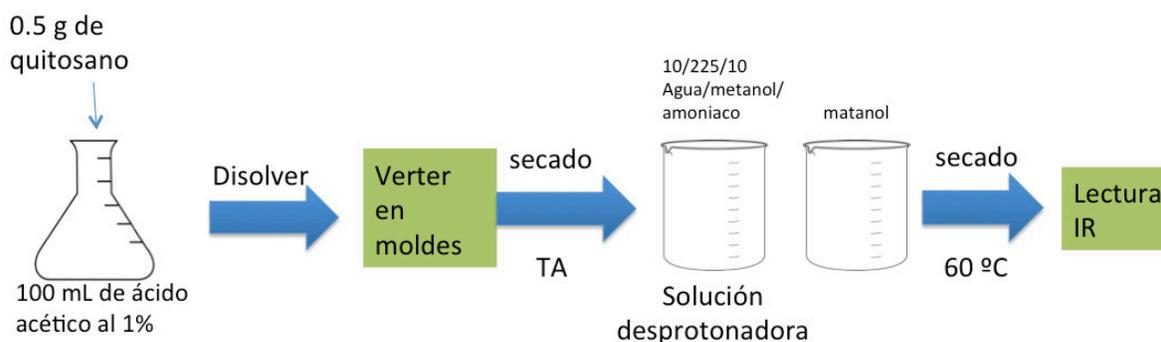


Figura 21. Proceso para la elaboración de películas de quitosano al 0.5% en ácido acético al 1%.

Una vez obtenidas las películas, se maceran hasta obtener un polvo ligero para su caracterización por RMN en estado sólido. Para su caracterización en FTIR, se usó la película completa. Una vez caracterizado el quitosano, se determina su grado de desacetilación, considerando su importancia en las propiedades de las formulaciones.

6.3.1 Grado de desacetilación

El grado de desacetilación del quitosano se determina por potenciometría y por FTIR, de acuerdo a los procedimientos de R. Czechowska-Biskup y sus colaboradores, para el método potenciométrico [129] y de Ramirez-Barragan y sus colaboradores, para el método de lectura por FTIR [130].

6.3.1.1 Método potenciométrico (Figura 22):

Para esta determinación se pesaron 0.2 g de quitosano seco y se disolvieron mediante agitación magnética en 20 mL de HCl 0.1 N (0.8 mL de HCl concentrado/ 100 mL agua destilada) y 25 mL de agua desionizada. Después de 30 minutos de agitación continua, se agregaron 25 mL de agua desionizada manteniendo la agitación magnética por 30 minutos más, o bien hasta completa

disolución del quitosano. A continuación, la solución se tituló con NaOH 0.1 N (0.39 g de NaOH/100 mL de agua destilada). El grado de desacetilación se calculó a partir la siguiente fórmula:

$$\%DDA = (2.03) \left(\frac{V_2 - V_1}{m + 0.0042(V_2 - V_1)} \right)$$

Donde:

m = peso de la muestra

V_2 y V_1 = Volúmenes de NaOH correspondientes a puntos de inflexión 1 y 2

2.03 = Peso molecular de la quitina monomérica

0.0042 = Diferencia de peso molecular entre quitina y quitosano.

%DDA=Porcentaje de desacetilación

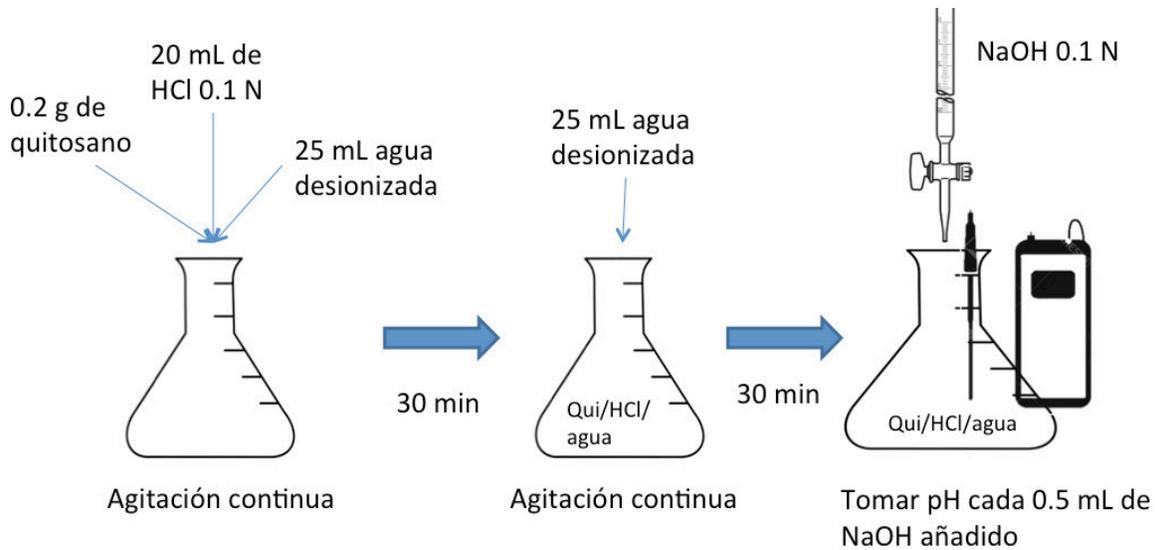


Figura 22. Determinación de grado de desacetilación por el método potenciométrico.

6.3.1.2 Método de lectura por FTIR:

Para esta determinación del grado de desacetilación por este método, se toma una película desprotonada y se lleva a lectura en FTIR utilizando el accesorio de ATR. Una vez obtenido el espectro, se miden las áreas bajo la curva de las bandas obtenidas en absorbancia de las muestras de quitosano que se corresponden a los grupos funcionales de amina (1320cm^{-1}) y CH_2 (1420cm^{-1}). Para el cálculo del grado de desacetilación se utiliza la ecuación:

$$\frac{A_{1320}}{A_{1420}} = 0.3822 + 0.0313DA$$

$$\%DDA = 100 - DA$$

Donde:

DA = Grado de acetilación (%)

DDA= Grado de desacetilación (%)

A_{1320} = Área bajo la curva de la banda del espectro de infrarrojo en número de onda de 1320 cm^{-1}

A_{1420} = Área bajo la curva de la banda del espectro de infrarrojo en número de onda de 1420 cm^{-1}

Una vez obtenidos los materiales base precursores, se sintetiza el consolidante o el hidrofugante.

6.4 Síntesis de las formulaciones consolidante y/o hidrofugante THEOS-QUI y MeTHEOS-QUI

En términos generales, para la síntesis del consolidante e hidrofugante (Figura 23) se hicieron reaccionar a temperatura ambiente y en condiciones naturales, las disoluciones acuosas de quitosano con los silanos, ya sea THEOS o MeTHEOS, empleando diferentes concentraciones de los silanos (Tabla 1). En un procedimiento típico, se adicionaron 10 mL de una solución acuosa de quitosano al 0.5% en una solución de ácido acético al 1%, a un matraz. La solución se mantuvo en agitación magnética y se añadió a ésta 0.5 g de THEOS. Se mantuvo la agitación constante hasta obtener la completa disolución de los reactantes (una fase). En la preparación de las formulaciones, se utilizaron tanto quitosano comercial, como obtenido de exoesqueleto de camarón.

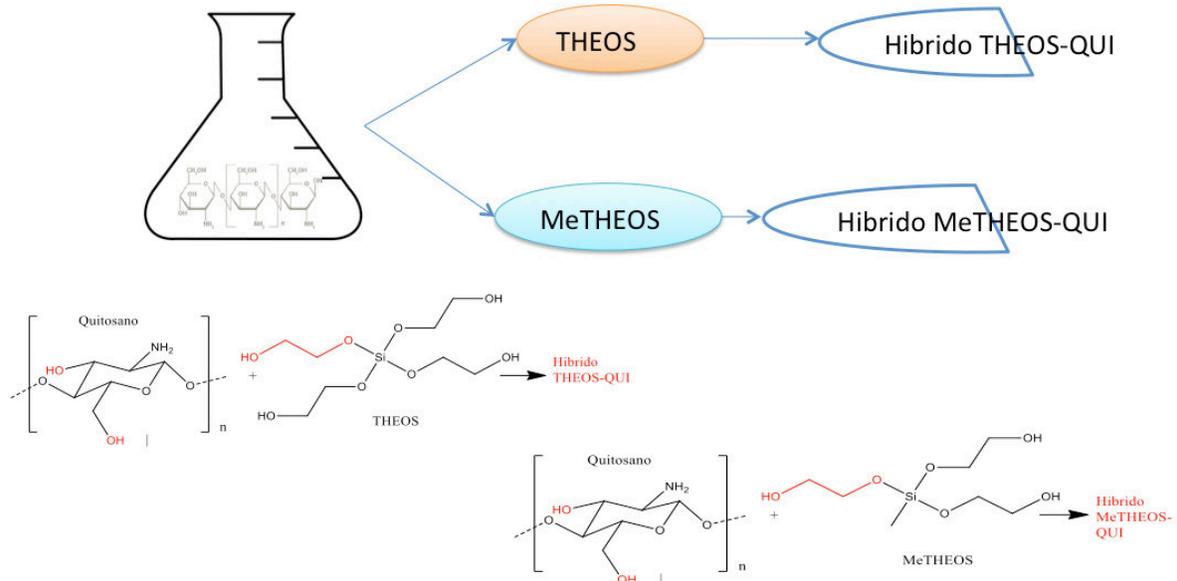


Figura 23. Síntesis de las formulaciones consolidante e hidrofugante propuesta para la conservación de materiales pétreos.

Tabla 1. Preparación de las diferentes formulaciones consolidantes o hidrofugantes silano-quitosano para materiales pétreos.

Qitosano Comercial				
Solución de Qitosano		Formulación conservadora pétreo		
Cantidad de Qitosano (g)	Ácido acético al 1% (mL)	Cantidad de solución Qitosano (mL)	Cantidad de Silano (g)	Nombre de la formulación
0.5	100	10 mL solución al 0.5%	0.1 g THEOS	1
0.5	100	10 mL solución al 0.5%	0.2 g THEOS	2
0.5	100	10 mL solución al 0.5%	0.3 g THEOS	3
0.5	100	10 mL solución al 0.5%	0.4 g THEOS	4
0.5	100	10 mL solución al 0.5%	0.5 g THEOS	5
0.5	100	10 mL solución al 0.5%	0.6 g THEOS	6
0.5	100	10 mL solución al 0.5%	0.7 g THEOS	7
0.5	100	10 mL solución al 0.5%	0.8 g THEOS	8
0.5	100	10 mL solución al 0.5%	0.9 g THEOS	9
0.5	100	10 mL solución al 0.5%	1.0 g THEOS	10
0.05	10	10 mL solución al 0.5%	1.0 g THEOS	2.1
0.1	10	10 mL solución al 1%	1.0 g THEOS	2.2
0.2	10	10 mL solución al 2%	1.0 g THEOS	2.3
0.3	10	10 mL solución al 3%	1.0 g THEOS	2.4
0.4	10	10 mL solución al 4%	1.0 g THEOS	2.5
0.5	10	10 mL solución al 5%	1.0 g THEOS	2.6
1	10	10 mL solución al 10%	1.0 g THEOS	2.7
0.5	20	20 mL solución al 2.5%	0.5 g THEOS	11
0.5	20	20 mL solución al 2.5%	0.5 g MeTHEOS	12
0.5	100	10 mL solución al 0.5%	0.5 g THEOS	13
0.5	100	10 mL solución al 0.5%	0.5 g MeTHEOS	13.5
0.5	100	10 mL solución al 0.5%	0.5 g THEOS y 0.5 g MeTHEOS	14
Qitosano Extraído				
0.5	100	10 mL solución al 0.5%	0.5 g silano	1
0.5	100	10 mL solución al 0.5%	1 g silano	2
1	100	10 mL solución al 1%	0.5 g silano	3

Las formulaciones una vez preparadas, se almacenaron en viales de vidrio. Se resguardaron en estado líquido para su aplicación en materiales pétreo. Su caracterización se llevó a cabo en estado sólido, para lo cual se realizaron películas. Para ello, se vertió un poco de la formulación en moldes de plástico dejando reposar hasta sequedad. Las películas se caracterizaron por RMN de sólidos de ^{13}C y ^{29}Si , así como análisis FTIR-ATR. Así mismo se efectuaron análisis térmicos y el estudio de su morfología por SEM.

6.5 Estudio de la Interacción Silano-quitosano

El estudio sobre la interacción entre THEOS y MeTHEOS con el quitosano, se realizó por RMN de sólidos de ^{13}C y ^{29}Si , con el propósito de elucidar la existencia de un enlace tipo covalente entre el silano y el quitosano y con ello, elucidar la real existencia de un híbrido. Se recurrió así mismo, al experimento por RMN, empleando la secuencia de pulsos DOSY (Diffusion Ordered Spectroscopy), mediante la cuál se estudió la cinética de gelificación del híbrido silano-quitosano. Un resumen sobre la información teórica que sustenta el experimento DOSY, se consideró de interés incluirlo en el [Apéndice D](#).

Para los espectros DOSY, se prepararon formulaciones, de 0.20 g de THEOS y 0.01 g de quitosano en 1 mL de agua deuterada con 5 μL de ácido acético deuterado. Se realizaron en un Espectrómetro de líquidos de Resonancia Magnética Nuclear Bruker de 500 MHz. En el experimento se realizó una DOSY a 50 $^{\circ}\text{C}$ tomada como blanco y cuatro más a 25 $^{\circ}\text{C}$, una cada 25 minutos, tiempo 1-tiempo 4. En el experimento DOSY se crea una lista de difusión con el número de puntos que recorrerán los experimentos típicos de protón.

Para un experimento típico se realizaron los shims para la muestra y lock con agua deuterada, la sonda se encuentra a 50 $^{\circ}\text{C}$, P30 (little Delta)= 2 μs , D20 (Big Delta)= 100 μs , la lista de difusión (TD) incluye 64 puntos para la creación de la curva de atenuación (Variable Temporal) y 4 escáneos (ns) para la suma total de cada espectro.

6.6 Aplicación de las formulaciones conservadoras pétreas en las muestras de materiales constructivos silíceos y calcáreos de edificios históricos patrimoniales y sitio arqueológico.

En términos generales, las muestras de material fueron tratados para fines de consolidación como de tratamiento hidrofóbico con las formulaciones sintetizadas THEOS-quitosano y MeTHEOS-quitosano base agua, por el método de impregnación con brocha y/o spray en una sola cara de la piedra. Se describen las muestras seleccionadas, detalles del procedimiento de tratamiento y los métodos utilizados para su caracterización, tanto de los materiales sin tratar, como de los tratados.

6.6.1 Muestras a estudiar.

El espectro de muestras objeto de estudio con fin de su conservación, contempló muestras cuya composición es de naturaleza calcárea, identificadas como caliche. El caliche, es el principal material constructivo que se encuentra en el sitio arqueológico “Cerro de Los Remedios”, ubicado en Comonfort, Guanajuato ([Figura 24a](#)). Las muestras provinieron principalmente del basamento principal de una de las estructuras constructivas importantes del sitio, estas muestras fueron proveídas por el arqueólogo responsable del proyecto de excavación, siendo parte de un proyecto

de colaboración con arqueólogos del Centro-INAH-Guanajuato. Las muestras de naturaleza silícea, conocidas como canteras (geológicamente llamadas ignimbritas reolíticas), provinieron de dos monumentos históricos de la ciudad de Guanajuato: Las muestras de cantera grises, del Templo de la Compañía de Jesús, también llamado Oratorio a San Felipe Neri (Figura 24b) y las muestras de cantera rosas, del monumento al General Sóstenes Rocha (Figura 24c). Ambas muestras fueron colectadas durante trabajos de restauración realizados hace algunos años en los edificios citados y son de la misma naturaleza que las existentes en ellos.



Figura 24. a) Sitio Arqueológico “Cerro de los Remedios” en Comonfort, Guanajuato b)Templo de la Compañía de Jesús c) Monumento al General Sóstenes Rocha

En trabajos anteriores del cuerpo académico de química y tecnología del silicio se ha determinado la composición de los distintos materiales pétreos materia de estudio del presente trabajo, los cuales se enlistan la **Tabla 2**.

Tabla 2. Composición mineralógica de los materiales pétreos materia de estudio.

Fase Mineralógica % en peso	Caliche L1	Cantera Rosa Sóstenes	Cantera Gris Compañía
-----------------------------	---------------	--------------------------	--------------------------

		Rocha	
Sílice, Cuarzo SiO ₂	--	43.2	29.1
Feldespatos de K, Ortoclasa KAlSi ₃ O ₈	--	38.5	29
Feldespatos de Na, Albita NaAlSi ₃ O ₈	--	8.5	35.6
Carbonato de calcio, Calcita CaCO ₃	93	--	--
Silicato de Calcio, CSH CaSiO ₃	--	1.9	2.7
Silicato de Magnesio, Talco MgSiO ₃	--	--	0.5
Óxido de Calcio, Cal viva CaO	1.5	--	--
Sulfato de Calcio dihidratado, Yeso CaSO ₄ *2H ₂ O	--	--	--
Halloisita Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	5	--	--
Óxido Férrico, hematita Fe ₂ O ₃	0.2	1.4	3.2
Arcillas, Montmorillonita (Na,Ca) _{0.3} (Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ *nH ₂ O	--	5	--
Total	99.7	98.5	100.1

6.6.2 Tratamiento de las muestras.

En un procedimiento típico, la muestra de material pétreo, también llamada probeta, en forma de bloque, se lavó con abundante agua destilada empleando un cepillo de cerdas naturales que no dañe la superficie pétreo. En algunos casos, se empleó jabón neutro evitando que queden residuos de éste. La muestra limpia se secó en un horno de laboratorio mediante una rampa de calentamiento, a fin de evitar que se someta a alta temperatura de manera repentina. La temperatura final para el secado fue de 110 °C y el tiempo de 24 h. Las muestras se almacenaron en un desecador y se consideraron listas para el tratamiento.

La aplicación de la formulación se llevó al cabo en una sola cara del material, empleando una brocha como si de pintura se tratara buscando cubrir la mayor parte de superficie posible. La “pincelada” se efectuó siempre en la misma dirección. La aplicación se realizó hasta observar saturación en la muestra, lo que dependió de la porosidad del material tratado, siendo necesario, si fuera el caso, repetir la aplicación. Normalmente, el tiempo que tomó entre cada aplicación, fue entre 20 a 30 minutos y tres aplicaciones de la formulación. Finalmente, la muestra tratada, se envolvió en una bolsa negra de polietileno, a fin de evitar la posible evaporación de la formulación y con ello favorecer que el proceso ya sea de consolidación o de tratamiento hidrofóbico se efectúe adecuadamente. Las muestras se dejaron envueltas por un periodo promedio de 15 días

antes de proceder a su caracterización que tuvo como propósito evaluar la efectividad del tratamiento.

6.6.3 Caracterización de muestras

La caracterización de las propiedades químicas y físicas se realizaron tanto a los materiales pétreos sin tratar como a los tratados con las formulaciones para consolidar o hidrofugar, con el fin de tener siempre como referente o blanco a los materiales originales.

Los diferentes métodos de análisis empleados en la caracterización de las propiedades químicas y estructurales de los materiales fueron los siguientes:

- RMN en estado sólido de ^{13}C y ^{29}Si
- FTIR
- SEM/EDS
- Fisisorción de nitrógeno
- Análisis Térmicos (TGA/DTA/DSC)
- Difracción de rayos-x de polvos
- Absorción Atómica

6.7 Evaluación de los tratamientos Consolidante/hidrofugante en las muestras pétras

Para la evaluación de los tratamientos realizados en las muestras, se utilizaron diferentes pruebas físicas tales como: absorción de agua, dispersión del consolidante/hidrofugante, dureza tipo Shore, pruebas de compresión uniaxial, ángulo de contacto estático, ángulo de contacto dinámico y energía libre superficial. Algunas de ellas fueron específicas al tipo de tratamiento realizado y otras se aplicaron independientemente del tratamiento.

6.7.1 Dispersión y penetración del consolidante/hidrofugante en las muestras tratadas

La profundidad de penetración y la dispersión del consolidante y el hidrofugante así como su posible acumulación en sitios (p.ej. macroporos) se comprobó aprovechando la propiedad fluorescente intrínseca del quitosano bajo una luz UV. La muestra tratada se colocó bajo una lámpara de luz UV ($\lambda=356$ nm) y se procedió a tomar una fotografía, para con ello verificar la dispersión o distribución de la formulación. Con el fin de tener una idea de la profundidad a la que penetra el consolidante o a la que se deposita el hidrofugante, se cortaron láminas delgadas del material, se trataron con las formulaciones y se colocaron de igual manera bajo una lámpara con luz UV y se midió la profundidad de penetración.

6.7.2 Absorción de agua

La prueba de absorción de agua, se determinó por el Principio de Arquímedes, que se basa en la absorción de agua por capilaridad parcial. Se determinó a partir de la cantidad de agua absorbida por un material sometido previamente a sequedad y a peso constante. Posteriormente, la muestra, se sumergió en un vaso de precipitados que contiene un espejo de agua, estando el agua a temperatura ambiente y a condiciones normales. Estos recipientes tapados se meten en la cámara de humedad por al menos tres días estando a 23 °C y 51% H.R aproximadamente. Pasado el tiempo se tomó el peso húmedo y por diferencia se determina el porcentaje de absorción. El valor se expresa como el porcentaje de la masa seca de la muestra sobre la masa húmeda. De esta manera, se calculó la ganancia de masa que experimentó el material por absorción al dejar una de las caras sumergidas en el espejo de agua [131]

$$\% \text{Absorción de agua} = \frac{\text{Peso en húmedo} - \text{Peso en seco}}{\text{Peso en seco}} \times 100$$

6.7.3 Evaluación de las propiedades consolidantes

Para la evaluación de las propiedades consolidantes, que fue una prueba específica para las muestras tratadas con la formulación THEOS-quitosano, se determinó la dureza tipo Shore antes y después del tratamiento. De manera complementaria, se propuso realizar pruebas de compresión uniaxial (prueba del Disco Brasileño), que por diversas razones ajenas no fue posible completar. En el **Apéndice D** se describe el fundamento en el que se basa y la metodología que se sigue para su aplicación, ya que la prueba se considera específica para determinar complementariamente, el grado de consolidación. De igual manera, se describen en el anexo, la metodología de las pruebas de intemperismo acelerado, que será de utilidad para la continuidad de esta investigación.

6.7.3.1 Dureza tipo Shore

La dureza tipo Shore se calculó con un durómetro Rex 2000 D, las mediciones se realizan por indentación de la punta de acero con el material. Este método es conocido como ensayo dinámico, la carga se aplica en forma de impacto. En general, el indentador es lanzado sobre la superficie a ensayar con energía conocida y el valor de dureza se obtuvo a partir de la energía de rebote del penetrador luego de impactar en la muestra. [132, 133]

6.7.4 Evaluación de las propiedades hidrofugantes

Para la evaluación de las propiedades hidrofugantes de la formulación MeTHEOS-quitosano aplicada a los materiales y con ello la capacidad para disminuir el acceso del agua, se determinó el ángulo de contacto estático, el ángulo de contacto dinámico y la energía libre superficial o energía libre de hidrofobicidad.

6.7.4.1 Determinación del Ángulo de Contacto Estático

El ángulo de contacto estático se determinó normalmente de manera preliminar, dejando caer una gota de agua sobre la superficie tratada, provocando con esto un ángulo de contacto entre la gota y la superficie pétreo. Se tomó una fotografía de la gota de manera frontal y se realizó la medición del ángulo mediante el programa de computadora Image j.

A los materiales seleccionados a partir de la prueba preliminar, se hizo el cálculo más fino del ángulo de contacto estático empleando el equipo de ángulo de contacto OCA 15 Dataphysics, siguiendo la metodología del empleo de tres líquidos de diferente polaridad (agua, formamida y diyodometano). Se coloca una gota de cada líquido (aproximadamente 15 microlitros) medidos en una micropipeta sobre diferentes zonas de la superficie de los materiales pétreos tratados. En cada muestra se midió el ángulo entre la curvatura de la gota y la superficie de la piedra a partir del software del sistema de cómputo del equipo. Ángulos de contacto inferiores a 90°, presentan un carácter hidrófilo, lo que indica una humectación favorable de la superficie, donde el fluido se extiende en mayor proporción. Ángulos mayores de 90°, refieren a un carácter hidrófobo, por lo tanto, la humectación entre la superficie y el líquido es desfavorable, por lo que el fluido tendrá en menor contacto con la superficie y formará una gota de líquido más compacta. Finalmente, ángulos mayores a 120° indican superficies super-hidrófobas [17, 131].

6.7.4.2 Energía libre superficial

La energía superficial es la energía que se invertirá para romper las uniones moleculares entre las moléculas superficiales de sólidos y líquidos. Si la energía de la superficie es alta, la superficie tiende a atraer otras moléculas. [134] Si un líquido se pone en contacto con una superficie sólida y tiene una energía superficial alta, las fuerzas de atracción del sólido son mayores, de modo que las moléculas del líquido se dispersan en la superficie en lugar de formar una esfera estable. Dicho de otra forma, a mayor energía superficial, menor hidrofobicidad en la superficie. Las superficies con carácter bipolar (superficie polar) tienen una alta energía superficial, porque las altas fuerzas polares atraen fuertemente a otras moléculas y se humedecen más fácilmente con los líquidos. [134, 135]

En general, una superficie con una energía superficial "baja" provocará una humectación deficiente y, por lo tanto, dará como resultado un ángulo de contacto alto. Lo contrario es cierto

para una energía de superficie "alta", que generalmente causará una buena humectación y un ángulo de contacto bajo. [135] Spooner indica que una energía superficial baja es igual o menor que 40 mN/m. [135]

Para determinar la energía libre superficial se empleó el método de Van Oss (ácido-base) y el método de Owens, con el fin de calcular las componentes polares ácido, base y no polar o dispersa de las superficies. Se partió de líquidos patrones conocidos que tienen definidas sus diferentes componentes polares (ácido γ_+ , base γ_-) y la componente no polar o dispersa (γ_{LW}), y por consiguiente el valor de la energía libre de superficie (γ). Los métodos empleados para estas determinaciones requirieron utilizar la tripleta de líquidos patrones que cumplan las siguientes condiciones: un líquido disperso, uno de preferencia ácida y otro de preferencia básica. [131] En este trabajo se utilizaron agua, formamida y diyodometano y la determinación de la energía libre superficial, se realizó en conjunto con el cálculo del ángulo de contacto estático, empleando el mismo equipo ya descrito y el software provisto para la determinación mediante los métodos arriba citados.

6.7.4.3 Ángulo de contacto dinámico

Al ser la humectación no solo un fenómeno en estado inmóvil, la medición de solo el ángulo de contacto estático para caracterizar el comportamiento de la humectación, se considera que no es el procedimiento más completo para ello. [131] Si la línea de contacto de la gota de tres fases está en movimiento, el ángulo de contacto formado se le conoce "Ángulo de contacto dinámico". Estos ángulos son formados por el movimiento del líquido, donde el ángulo de contacto de avance θ_a es el mayor ángulo y el ángulo de retroceso θ_r es el menor. Este fenómeno es fácilmente observable al depositar una gota sobre una superficie, la cual posteriormente al inclinarla, se mide el ángulo en la parte inferior de la gota, se observa un ángulo mayor (θ_a) que el que mediríamos en la parte superior (θ_r). Dicho en otras palabras los ángulos de contacto máximo y mínimo de este intervalo se denominan ángulo de avance (θ_a) y ángulo de retroceso (θ_r), debido a su aparición en situaciones en que la línea de contacto triple avanza o retrocede, respectivamente, de modo que los sistemas cumplen que $\theta_r \leq \theta \leq \theta_a$. [131, 136, 137]

La diferencia entre el ángulo de avance y el ángulo de retroceso se le llama Histéresis (H).

$$H = \theta_a - \theta_r$$

La histéresis del ángulo de contacto, surge de la rugosidad de la superficie y/o heterogeneidad de la misma, [131] por lo que a mayor histéresis mayor rugosidad en la superficie del material a estudiar (Figura 25), prácticamente en todas las superficies sólidas se produce histéresis del ángulo de contacto. [136]

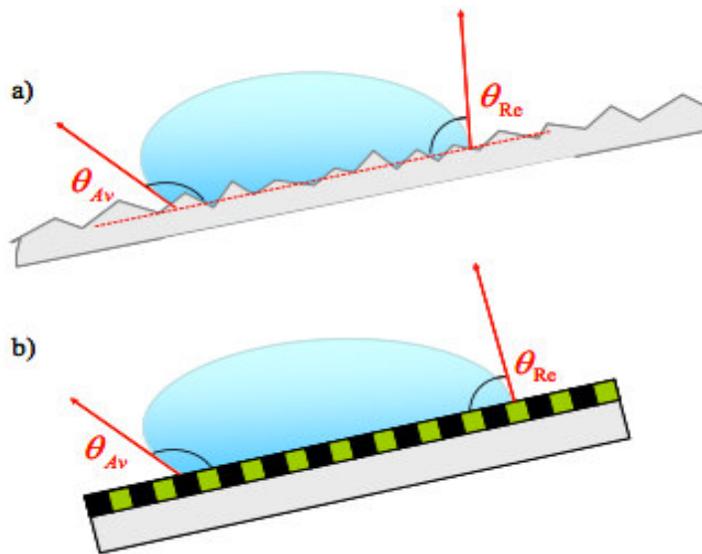


Figura 25. Ángulo de avance y retroceso a) superficies rugosas b) superficies homogéneas. Tomado de [136]

El ángulo de contacto dinámico se determinó colocando una gota de agua de un volumen de 15 microlitros medidos con una micropipeta, sobre la superficie de la muestra, la cual se coloca sobre la platina del equipo. La platina se gira a 90° en el equipo OCA 15 Dataphysics determinando los ángulos de avance y retroceso a fin de determinar la histéresis.

6.8 Pruebas antimicrobianas

Tomando en cuenta que el quitosano tiene actividad antibacteriana, se espera que su incorporación en las formulaciones híbridas, mantenga dicha propiedad. De manera preliminar, se realizaron pruebas de evaluación siguiendo el procedimiento de Pérez Cordero y sus colaboradores, [138] en donde se usa el método de difusión en disco sobre agar. La metodología, consiste de varias etapas, y fue la siguiente:

- Preparación de soluciones
 - Se preparan las formulaciones consolidante o hidrofugante. Se usó agua destilada como control negativo y cloruro de benzalconio como control positivo. Como testigo absoluto, ácido acético al 1%. Las soluciones muestra fueron quitosano al 0.5%, 1%, THEOS-Quitosano (formulación 13.5) y MeTHEOS-Quitosano (formulación 13)
- Inmersión de discos en soluciones preparadas

- Los discos estériles de papel filtro N.º.1, de 6 mm de diámetro fueron sumergidos por un tiempo de 24 horas en alguna solución de las ya antes mencionadas, habiendo repetido el mismo procedimiento para todas las soluciones.
- Deposición de los discos sobre agar previamente cultivado con bacterias
 - Una vez pasadas las 24 h., los discos impregnados de las soluciones preparadas, en condiciones asépticas fueron depositados sobre la superficie del agar, en un cuadrante de la misma.
 - En un cuadrante del agar se depositó el control positivo, en otro el control negativo, en otro el testigo absoluto y en el restante se deposita la solución muestra (Figura 26)

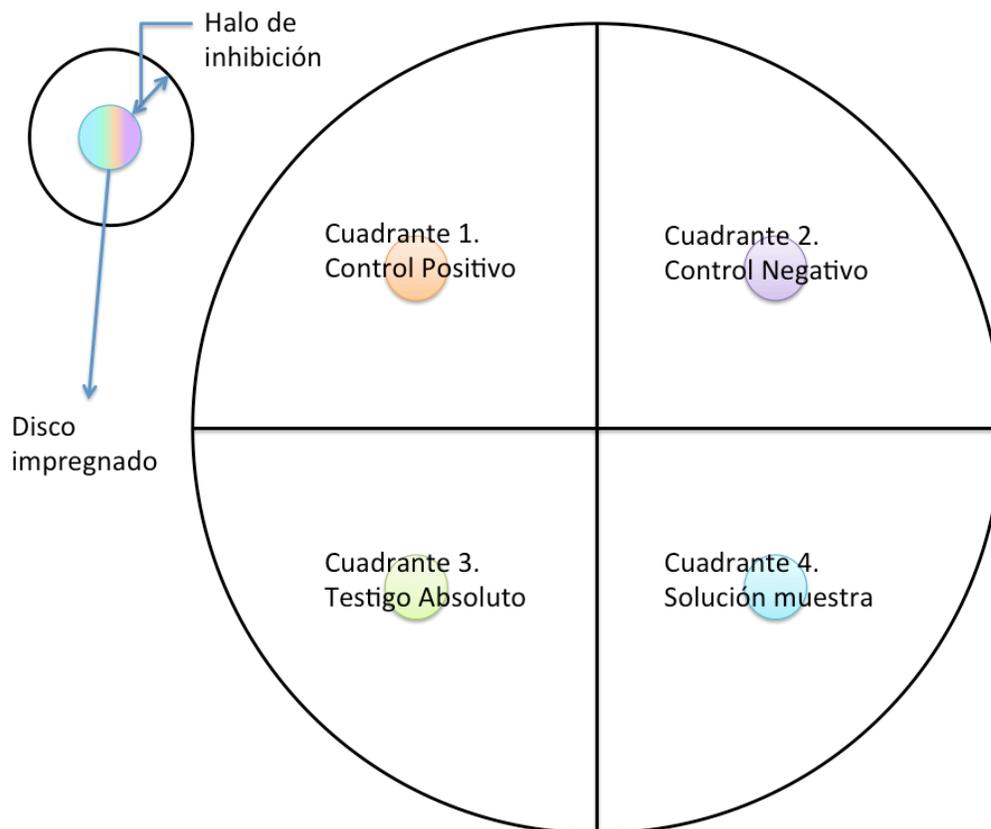


Figura 26. Representación gráfica de cuadrantes del agar para experimentos de dispersión por disco impregnado. En la parte izquierda superior representación de halo de inhibición por disco impregnado sobre la superficie del agar.

- Incubación de las placas y cálculo de resultados
 - Las placas con los discos se incubaron durante 24 horas a 37 °C
 - Una vez pasado el tiempo, se retiró el disco y se midió el halo de inhibición (Figura 26)

- El % de Inhibición se determinó según la siguiente formula:

$$\%Inhibición = \frac{\text{Diámetro del Halo de Inhibición (mm)} - \text{Diámetro de disco (6mm)}}{\text{Diametro de disco (6mm)}} \times 100$$

7. Resultados y discusión

En este capítulo, se presentan y discuten los resultados de la investigación realizada, respetando la secuencia establecida en el desarrollo experimental, es decir: La síntesis y caracterización de los silanos y quitosano empleados como precursores en la obtención de las formulaciones consolidante e hidrofugante; Síntesis y caracterización de las formulaciones consolidante e hidrofugante, incluyendo en esta sección, los estudios realizados para elucidar la interacción silano-quitosano. Posteriormente, la aplicación de las formulaciones en los materiales pétreos seleccionados y como consecuencia de ello, las pruebas de evaluación en los materiales a fin de dilucidar la eficacia de los tratamientos, que consistieron en la caracterización química y física aplicando diferentes métodos de análisis.

7.1 Síntesis y caracterización de los materiales precursores para las formulaciones conservadoras pétreas

7.1.1 Síntesis y caracterización de THEOS y MeTHEOS

La síntesis del THEOS y METHEOS, se llevó a cabo mediante dos rutas: La Transesterificación Directa (TD) y por la nueva propuesta que se hace en este estudio, que ha consistido en la Transesterificación empleando el catalizador de Piers Rubinstajn (PR). En los dos casos, los silanos precursores TEOS y MeTEOS, sufren un intercambio de sus grupos etoxi que rodean al núcleo de silicio por grupos etilenglicol del medio.

7.1.1.1 Síntesis de THEOS por TD

Se logró realizar la síntesis de THEOS exitosamente por TD, con buenos rendimientos de reacción (83% al 92%), obteniendo productos líquidos, traslucidos, aceitosos y ligeramente viscosos. El destilado o subproducto obtenido fue etanol (Figura 1. Apendice B). El esquema de reacción y el sistema empleado para la síntesis se ilustran en la figura 27 y 28. Cabe mencionar que esta síntesis se realizó a diferentes escalas, utilizando cantidades de TEOS desde 1 g hasta 25 g.

En las diferentes síntesis realizadas, los productos obtenidos se obtuvieron de distinta consistencia, la cual varió de líquidos a geles traslucidos o geles color ámbar (Figura 29).

Se realizó la caracterización del THEOS por FTIR y por RMN de ^{29}Si en solución, y para fines ilustrativos se contrastaron los espectros obtenidos con los del reactivo TEOS, con el propósito de ver las diferencias en los desplazamientos químicos (Figura 30 y Figura 31 respectivamente).

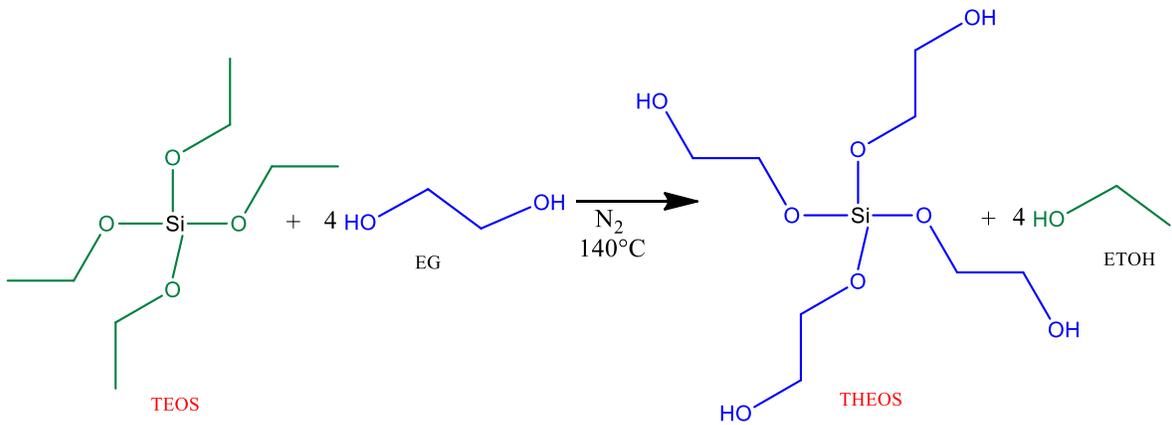


Figura 27. Esquema de reacción de THEOS por TD

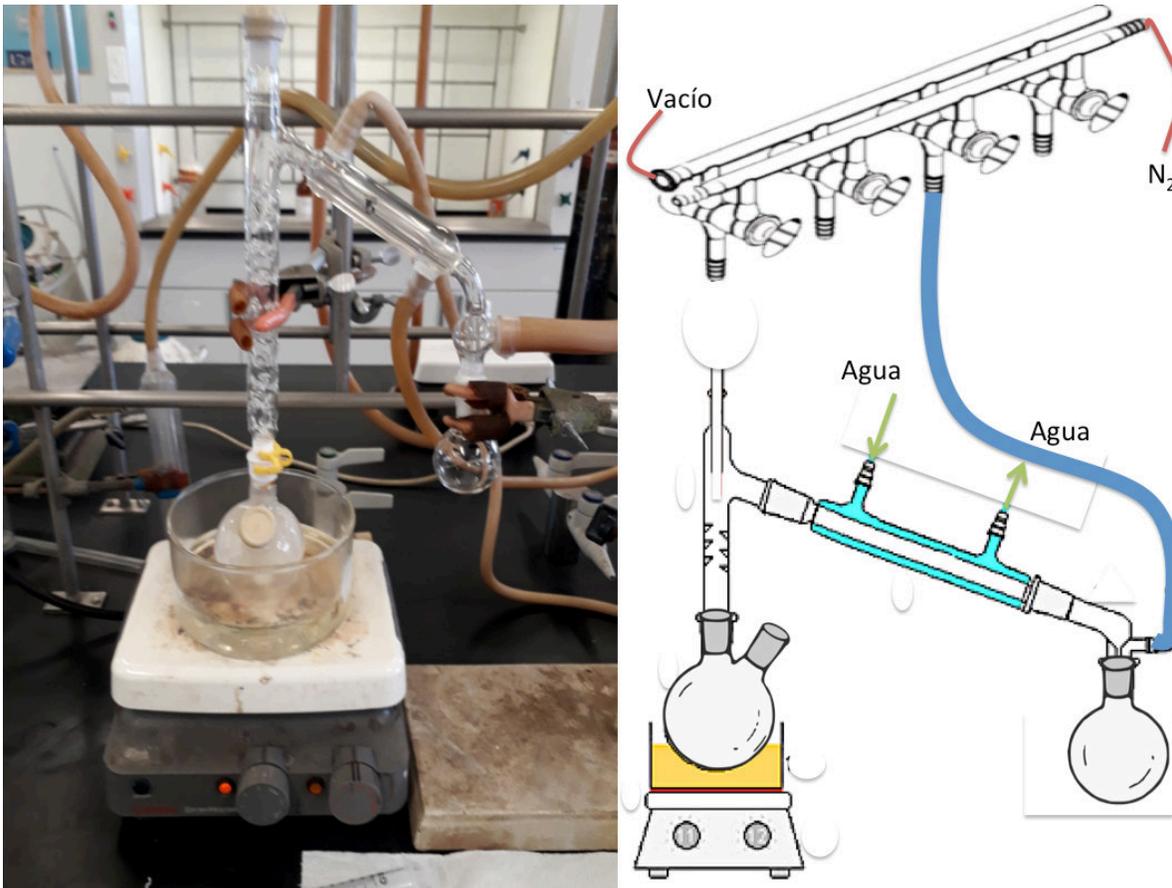


Figura 28. Sistema de reacción típico para reacción de transesterificación

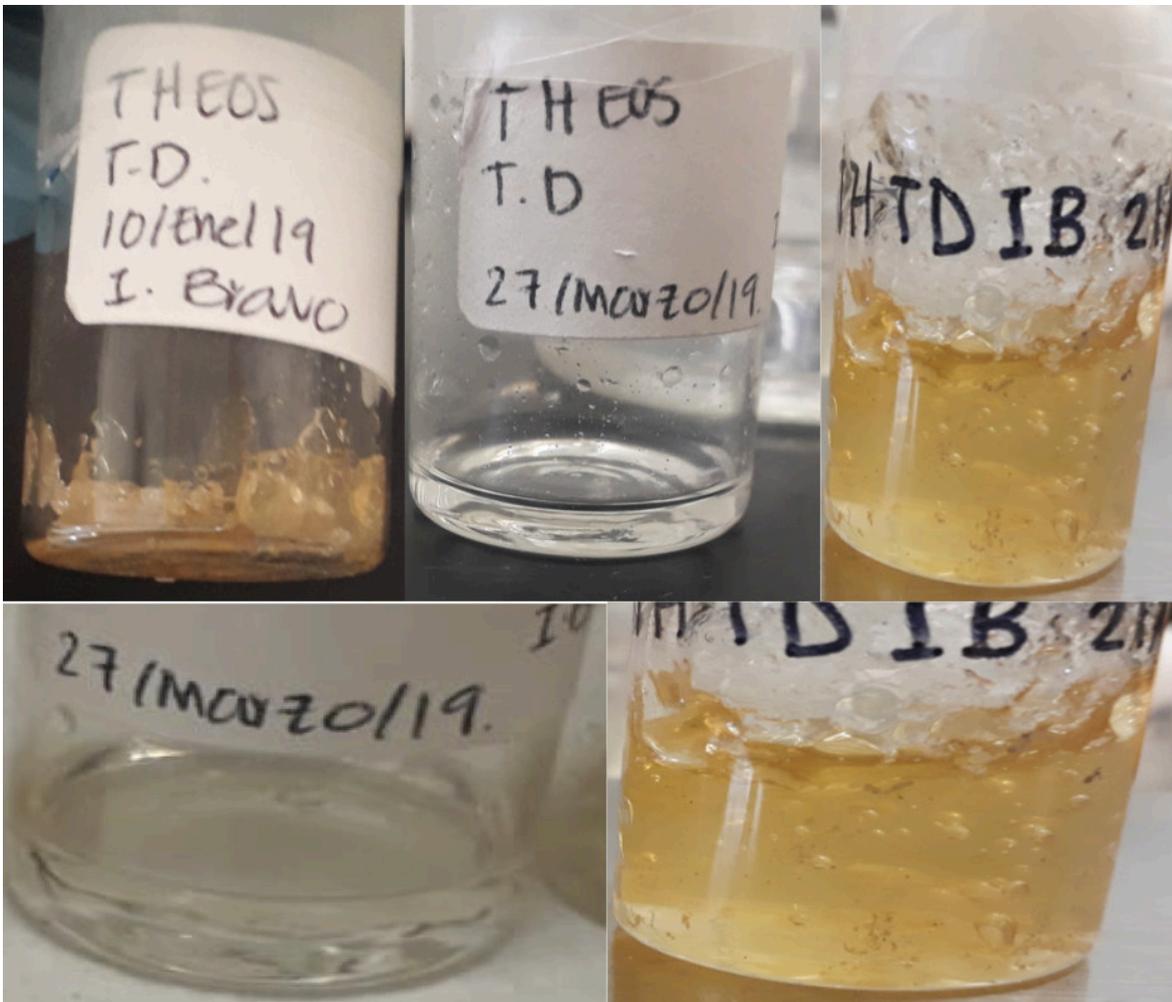


Figura 29. Visualización de la consistencia de THEOS procedente de varias reacciones por TD

Con respecto a las diferencias entre los aspectos físicos del THEOS obtenido, éstas se debieron a la sensibilidad del compuesto ante el medio al que se encuentra expuesto durante la síntesis, esto es la variación en el ambiente del laboratorio, tomando en cuenta que no hay condiciones de temperatura o húmedas controladas. Sin embargo, a pesar de los cambios notorios en la consistencia y coloración del compuesto THEOS, es importante mencionar que en todas las reacciones de síntesis efectuadas, los productos obtenidos son totalmente solubles en agua, lo único que cambia es el tiempo de disolución en este líquido; es decir, el THEOS en estado líquido tarda menos tiempo en lograr una mezcla homogénea con el agua que el THEOS gelificado. En el caso de geles con cierta tonalidad, ésta se pierde al diluirse en el vital líquido. Por lo que, es de suponerse, que la apariencia física del THEOS sintetizado, no tendrá influencia en la aplicación que se buscó dar al compuesto en el estudio como base de la formulación consolidante.

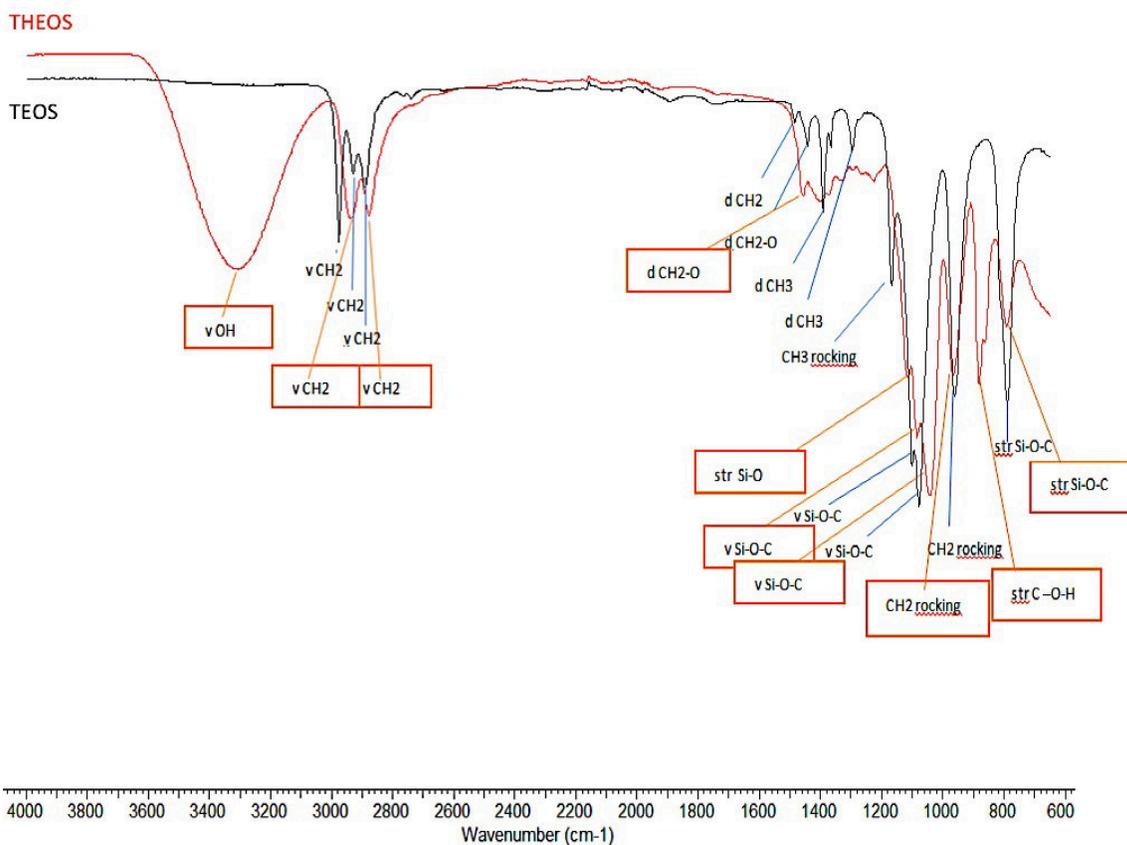


Figura 30. Espectro Infrarrojo de THEOS en rojo y TEOS en negro

En la **figura 30** se puede observar un espectro FTIR con accesorio ATR del THEOS (color rojo) y TEOS (color negro). Las asignaciones para THEOS se encuentran encerradas en rectángulos color naranja y las asignaciones correspondientes a TEOS se observan en color negro. En estos espectros, se logran apreciar algunas diferencias, que dan indicios de que el reactivo (TEOS) sufrió los cambios esperados para obtener THEOS.

En los espectros, se observan principalmente tres modificaciones importantes reflejadas en las bandas de vibración que confirman que el TEOS intercambia sus grupos etoxi por etilenglicol para dar lugar al THEOS. El primer cambio notorio, en la banda alrededor de los 3400 cm^{-1} en el THEOS, se identifica una banda característica de grupos hidroxilos (-OH) que en el caso del TEOS no es apreciable, en seguida, entre los 1600 cm^{-1} y 1200 cm^{-1} , para el TEOS se denotan señales procedentes de grupos metilos (-CH₃) mientras que el THEOS no los denota, finalmente alrededor de los 900 cm^{-1} se observa que el THEOS tiene una banda vibracional característica del enlace C-OH, correspondiente a las cadenas laterales del compuesto, situación no observada en TEOS.

Las señales más sobresalientes del espectro de THEOS son las siguientes: 967 cm^{-1} , 1041 cm^{-1} y 1114 cm^{-1} las cuales corresponden a los grupos $-\text{Si-O-C}-$, las señales de 2878 cm^{-1} asignadas a los alargamientos del enlace $-\text{CH}_2-$ y en 3400 cm^{-1} se muestra el alargamiento del grupo $-\text{OH}$.

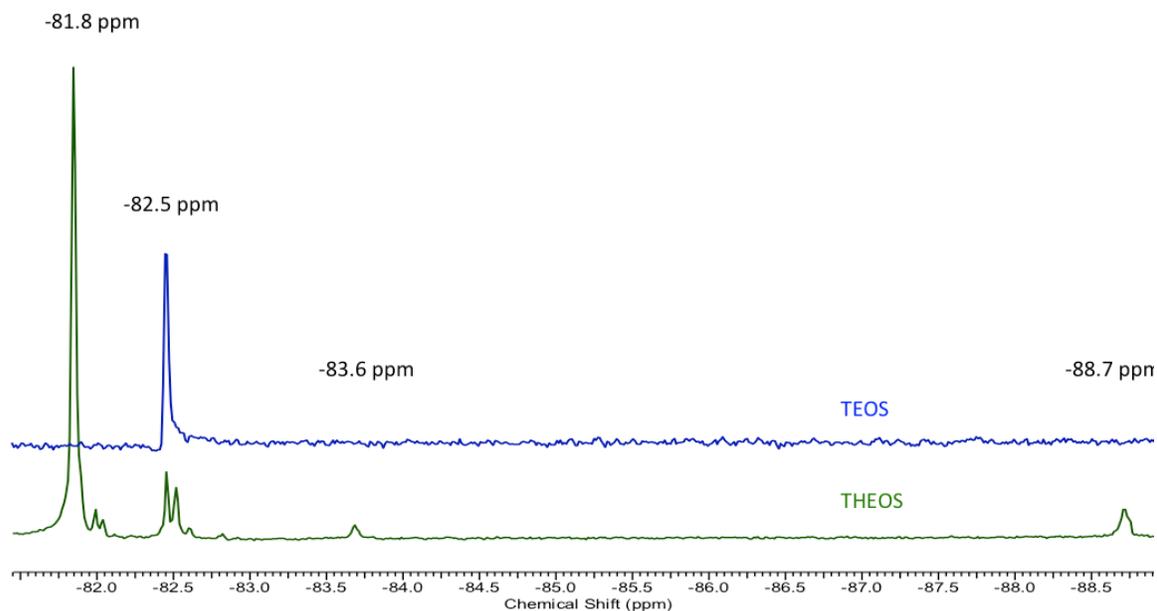


Figura 31. Espectro de RMN de ^{29}Si de THEOS en verde y TEOS en azul

En la **figura 31** se puede observar un espectro de RMN de ^{29}Si (en solución de DMSO-d_6) de THEOS (color verde) y TEOS (color azul). Los desplazamientos químicos característicos de ambos compuestos, se indican en cada espectro, en color negro. Al igual que con los espectros de FTIR-ATR, en estos espectros, se logró apreciar diferencias en los desplazamientos químicos, que nos dan indicios de que el componente previo a la reacción de TD (el TEOS) sufrió los cambios esperados para obtener THEOS.

En el caso de TEOS, se observa sólo una señal (singulete a -82.5 ppm) lo que indica que una sola especie de silicio. Mientras que en el caso de THEOS, el espectro muestra que hay 4 señales que indican que existen varias especies que contienen silicio (**Figura 32**). Las especies, se encuentran formando una mezcla homogénea en el producto de reacción, y en función de las proporciones en las que se encuentren, será la composición final del producto, por consiguiente del aspecto físico del mismo. Es decir sí se tiene gran cantidad de monómeros (como en el caso del espectro observado en la **figura 31**) se tendrá un producto líquido, mientras que sí se tiene gran cantidad de especies diméricas u oligoméricas, es decir, ramificadas, se tendrá la apariencia de un gel en el producto (**Figura 2. Apéndice B**).

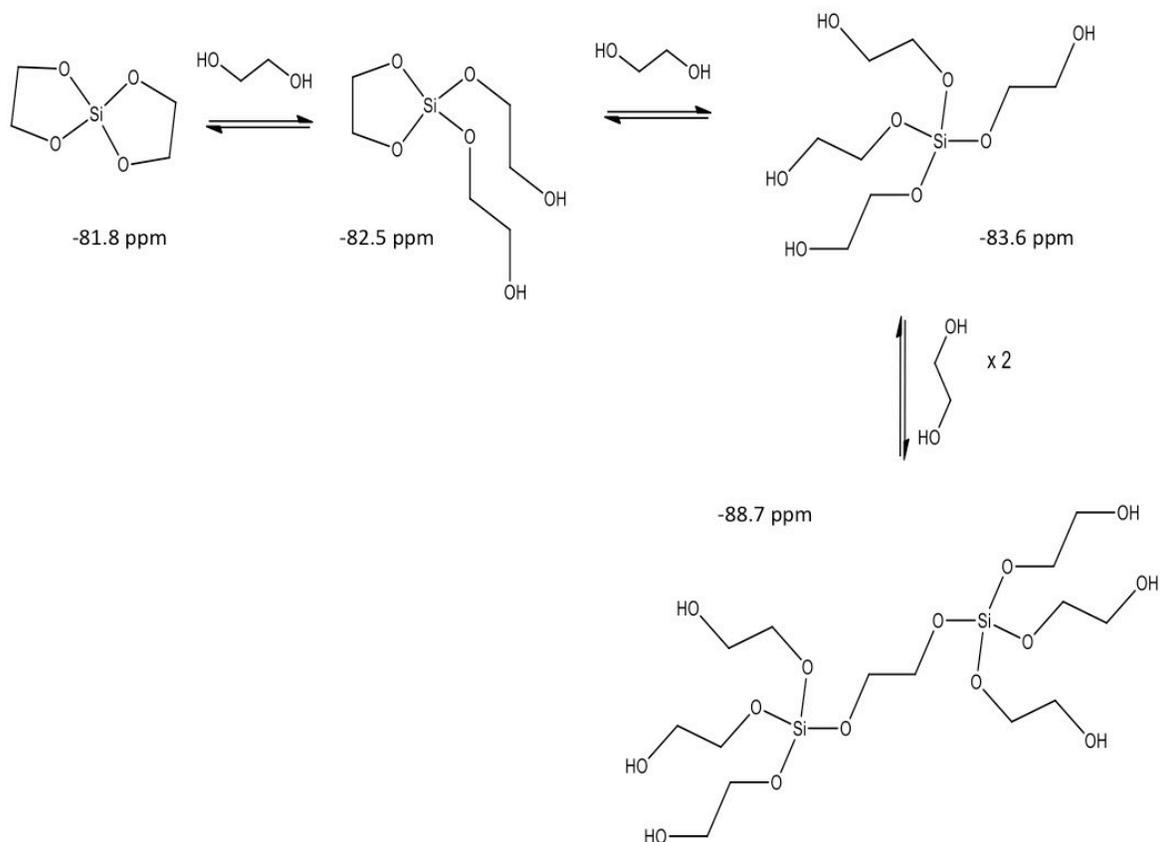


Figura 32. Posibles productos obtenidos de la reacción de TEOS a THEOS por TD

En la **figura 32**, se ilustran las posibles especies en equilibrio derivadas del THEOS que se pueden presentar en solución y que se observan en los espectros de RMN de ^{29}Si en solución del THEOS (**Figura 31**). En algunas síntesis, se encontraron señales más o menos intensas en las diferentes regiones de desplazamiento químico, lo que corrobora la asociación que hubo entre el espectro obtenido y la apariencia física del THEOS.

A pesar de estar bien establecido en la literatura que la reacción de TD para la síntesis de THEOS se controla a partir de su estequiometría y de que el tiempo de reacción reportado con anterioridad por Hoffmann [39], se observó que existían ocasiones en las que dejaba de haber destilado antes de las 15 horas de reacción normalmente reportadas. Ello motivó a que se decidiera realizar un experimento de seguimiento de la reacción de TD para la síntesis del THEOS. El experimento consistió en tomar muestras para obtener espectros de RMN de ^{29}Si a varios tiempos durante el transcurso de la reacción. El estudio arrojó resultados muy interesantes ya que se pudo observar que el espectro de THEOS tomado a las 7 horas de inicio de reacción, prácticamente ya no mostró cambios con relación al espectro obtenido a las 15 horas.

7.1.1.2 Seguimiento de Reacción de THEOS por TD

Con el propósito de investigar respecto al tiempo en que transcurre la reacción, se realizó un experimento a partir de una síntesis por TD del THEOS a partir de 2 g de TEOS siguiendo la metodología ya descrita. Se tomaron muestras a distintos tiempos, siendo la primera al observarse la primera gota de destilado (TH1). Pasadas tres horas, se presentó un cambio de coloración del compuesto de incoloro a ámbar siendo tomada en ese momento la segunda muestra (TH2). A las 7 horas de inicio de la reacción, pareció que la reacción había concluido dadas las características del destilado y por el aspecto físico del producto, que como en otras reacciones previas, se mostró con apariencia de un gel. En ese momento, se hizo la toma de la siguiente muestra. A partir del espectro de RMN de ^{29}Si obtenido, se dejó más tiempo la reacción de síntesis (muestra TH3). A las 10 horas se volvió a tomar muestra (TH4) y finalmente a las 16 horas (TH5). En el último espectro tomado, ya no se observaron cambios aparentes con respecto a la muestra de las 7 horas. La última muestra fue a las 16 horas de haber iniciado la reacción y en ella no se observaron cambios aparentes con relación a la muestra de las 7 horas de reacción. Así mismo, se sacaron espectros de ^1H y ^{13}C del destilado, a fin de verificar que no hubiera restos de TEOS sin reaccionar (Figura 1 apéndice B). La secuencia de espectros de RMN de ^{29}Si en solución a diferentes tiempos se muestran a continuación (Figura 33- Figura 40).

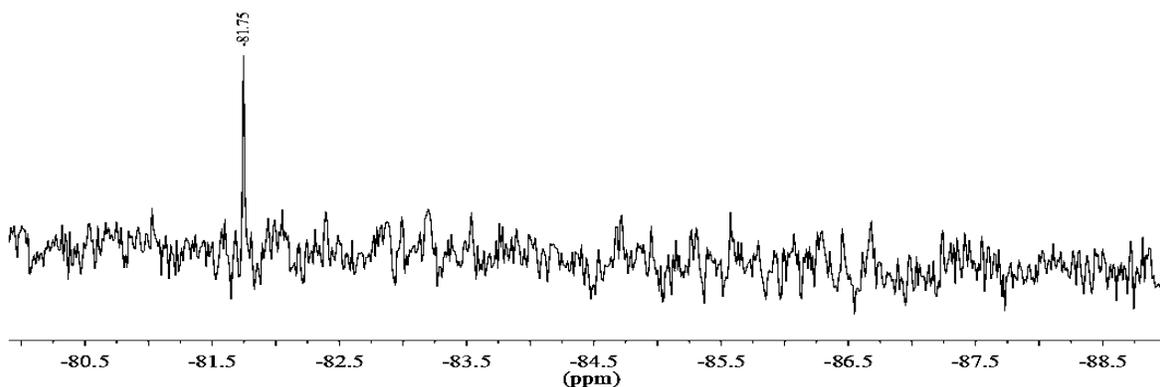


Figura 33. Espectro de RMN de ^{29}Si de la muestra TH1, tomada al tiempo que existió la primera gota de destilado en la reacción

El espectro RMN de ^{29}Si de la muestra TH1 (Figura 33), denota que sólo existe una especie de silicio característica del TEOS, lo cual es muy esperado ya que en este punto apenas comienza la destilación y aún se tiene todo o casi todo el reactivo inicial.

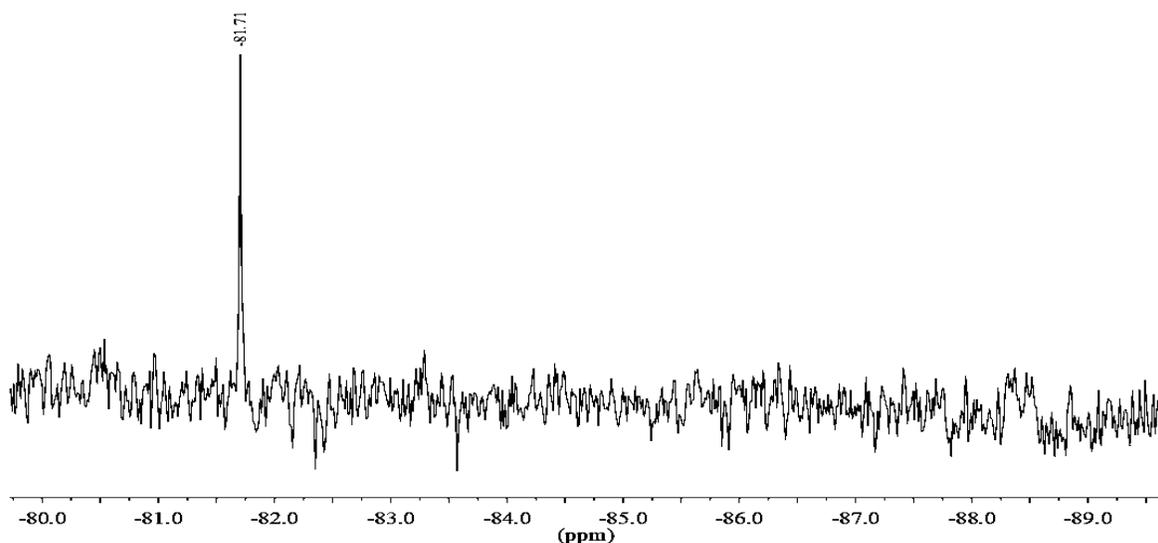


Figura 34. Espectro de RMN de ^{29}Si de la muestra TH2, tomada 3 horas después de la primera gota de destilado en la reacción

El espectro RMN de ^{29}Si de la muestra TH2 (Figura 34), 3 horas después del inicio de reacción. Puede observarse que aún se encuentra el TEOS sin reaccionar, ya que aparece en un desplazamiento muy similar a la primera muestra. En este punto, el producto esperado seguía siendo líquido pero cambio a una coloración ámbar y se detectó un poco de destilado, habiendo transcurrido apenas 3 horas de reacción de las 14 reportadas comúnmente. En el espectro, se observó el reactivo inicial, sin presencia de otras señales que pudieran asignarse al producto.

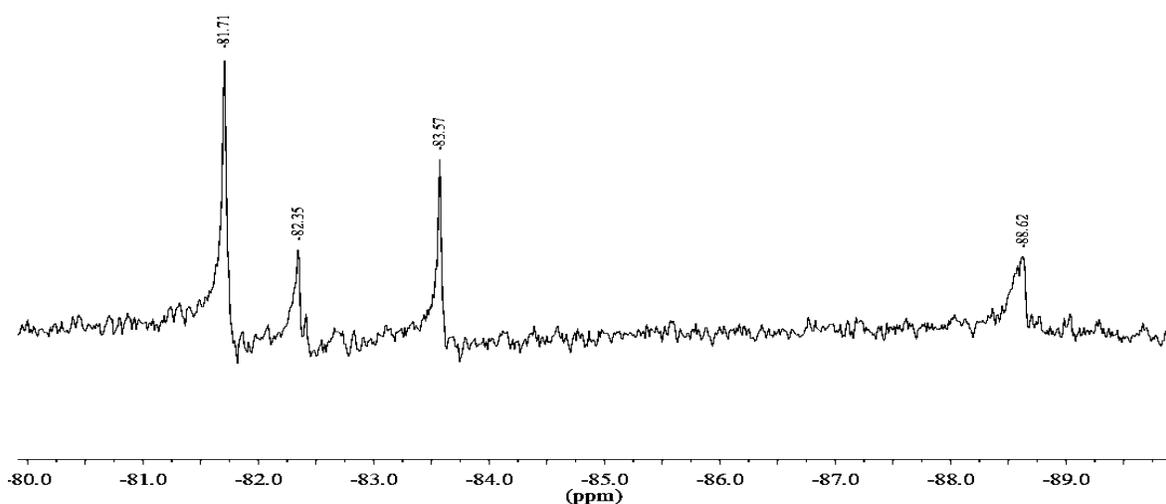


Figura 35. Espectro de RMN de ^{29}Si de la muestra TH3, tomada 7 horas después de la primera gota de destilado en la reacción

El espectro RMN de ^{29}Si de la muestra TH3, a las 7 horas del inicio de reacción, muestra un cambio radical respecto a los espectros previos. En este espectro, aparecieron 4 señales a diferentes desplazamientos químicos, sin detectar la presencia del TEOS. El espectro es muy similar al del THEOS previamente sintetizado en otras reacciones. La coloración del producto líquido siguió siendo ámbar y la del líquido destilado fue transparente y el volumen colectado abundante.

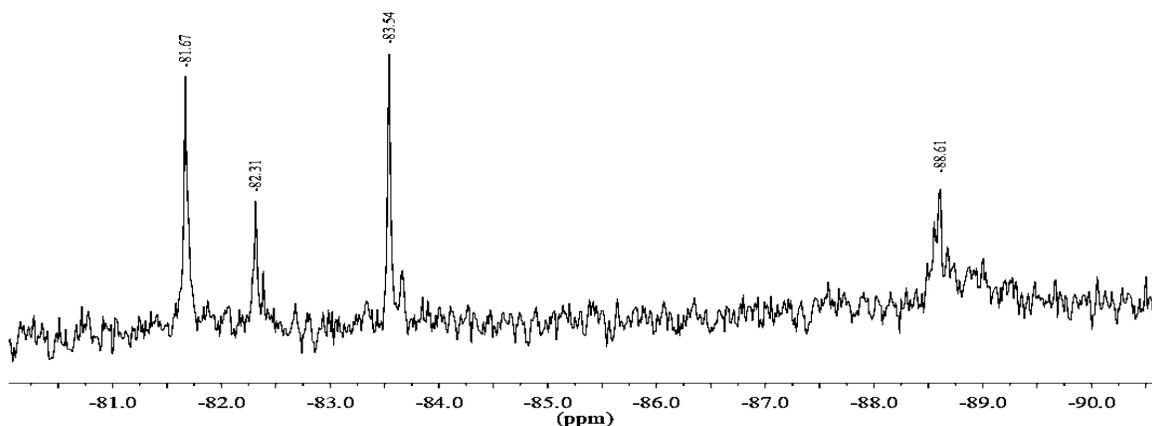


Figura 36. Espectro de RMN de ^{29}Si de la muestra TH4, tomada 10 horas después de la primera gota de destilado en la reacción

El espectro RMN de ^{29}Si de la muestra TH4 (Figura 36), 10 horas después del inicio de reacción, denota las mismas 4 señales de RMN que en el caso previo (Figura 35), asignadas a 4 especies de THEOS y derivados. El producto se encontró de coloración ámbar, ligeramente gelificado (partes gelificadas, partes líquidas). Fue importante notar, que el volumen de destilado casi no varió con respecto a lo observado a las 7 horas de reacción.

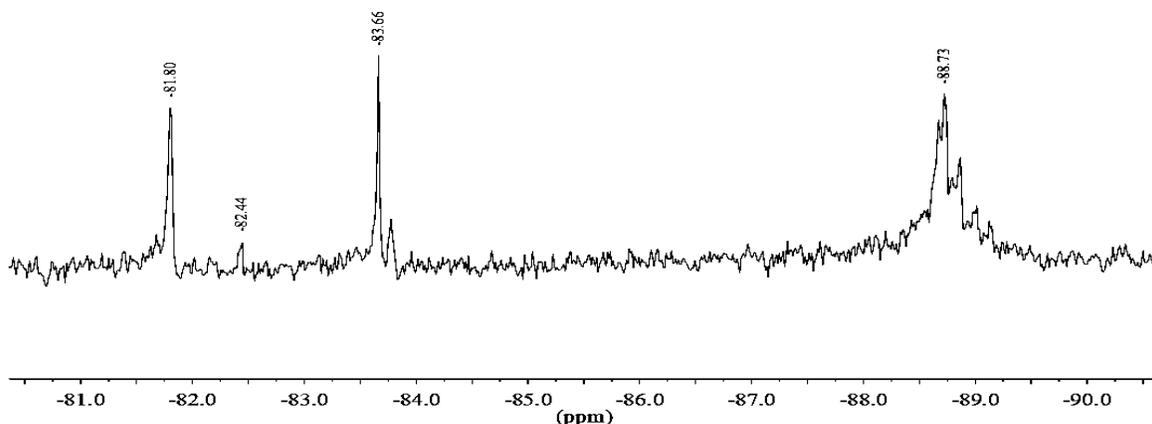


Figura 37. Espectro de RMN de ^{29}Si de la muestra TH5, tomada 16 horas después de la primera gota de destilado en la reacción

El espectro RMN de ^{29}Si de la muestra TH5 (Figura 37), a 16 horas del inicio de reacción, tampoco muestra diferencia respecto al de 7 o 10 horas respecto a las señales y a sus desplazamientos químicos. En lo que sí hubo variación, fue en la intensidad de las señales; la señal a -82.5 ppm disminuye notablemente mientras que la de -88.7 ppm se incrementó. Esto se explica en función de los desplazamientos en los equilibrios entre las diferentes especies que se encuentran en la mezcla. Se mantuvo la coloración ámbar en el producto, que a ese tiempo (16 horas), su aspecto es el de un gel, lo que corresponde con el espectro observado en el que como se ha discutido, hay mayor preponderancia de especies ramificadas derivadas del THEOS. Evidentemente, el volumen de destilado ni su apariencia se modificó.

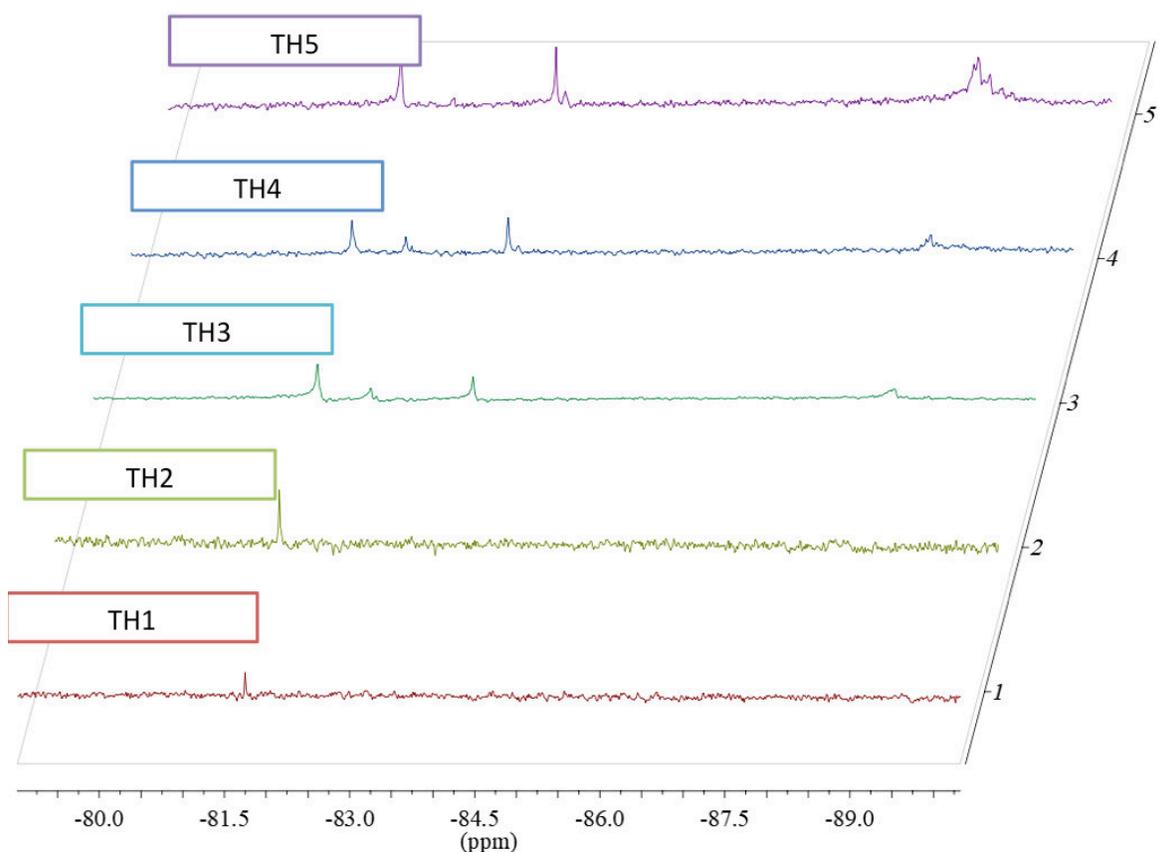


Figura 38. Espectro de RMN de ^{29}Si de la muestra tomadas en la reacción de TD de THEOS. Tomadas a las 0 horas, 3 horas, 7 horas, 10 horas y 16 horas después de la primera gota de destilado en la reacción (TH1-TH5 respectivamente)

La Figura 38 resume la secuencia de espectros tomadas a los diferentes tiempos a fin de observar de mejor manera las modificaciones resultado de la reacción de síntesis de THEOS a partir de TEOS y etilenglicol. De este experimento, se concluyó como una aportación considerada relevante, que el tiempo de la reacción de síntesis de THEOS por TD de TEOS con etilenglicol, puede reducirse a prácticamente la mitad del tiempo normalmente reportado en la literatura. Así mismo, el desarrollo y evolución de las especies, que permite de alguna manera, con el menor tiempo de reacción, se controle de mejor manera el desplazamiento en el equilibrio entre las especies que se forman o se derivan del THEOS.

7.1.1.3 Síntesis de MeTHEOS por TD

De la misma manera que con el compuesto THEOS se logró realizar la síntesis exitosa de MeTHEOS usando la misma metodología (Figura 39), con rendimientos que varían desde el 76% al 97%, obteniendo productos líquidos, traslucidos, aceitosos y ligeramente viscosos. Cabe mencionar que esta síntesis se realizó para cantidades de MeTHEOS que van desde 1 g hasta 15 g del MeTEOS que fue el silano del cual se parte. En el procedimiento, se modificó la temperatura y el tiempo de reacción de 140 °C a 125 °C, y de 15 horas de reacción a 10 horas, respectivamente, lo que tuvo sentido, ya que en este caso se intercambian solamente tres grupos etoxi.

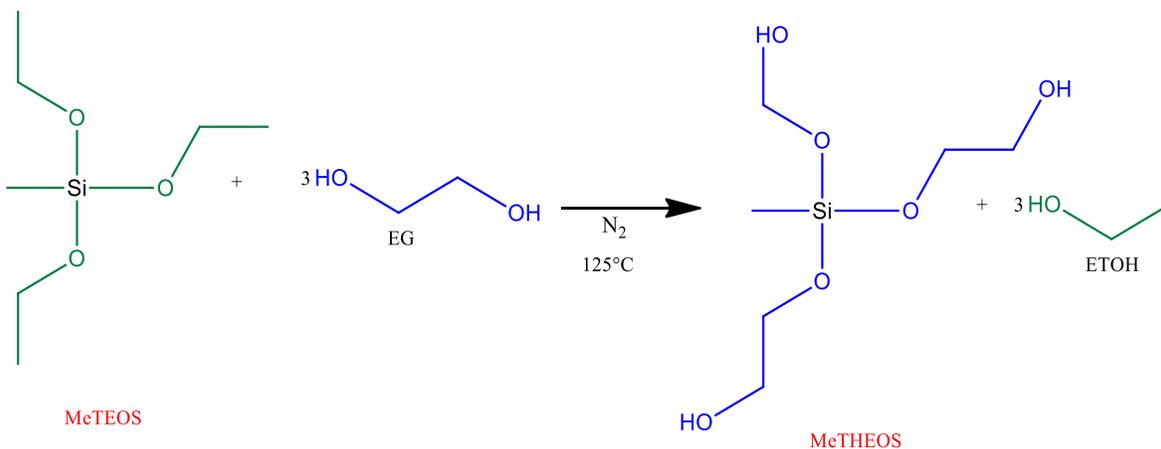


Figura 39. Esquema de reacción de MeTHEOS por TD

En las diferentes síntesis, los productos que se obtuvieron tuvieron distinta consistencia, la cual varió de productos traslucidos a color ámbar, pero en todos los casos los productos son líquidos (Figura 40). A pesar de los cambios notorios en la coloración del compuesto MeTHEOS, al igual que en el caso del THEOS, los productos obtenidos son totalmente solubles en agua y además se pierde la coloración del compuesto al diluirse en el vital líquido.



Figura 40. Visualización de la consistencia de MeTHEOS procedente de varias reacciones de TD

Una vez obtenido el producto se llevó a cabo la caracterización por FTIR y RMN de ^{29}Si del MeTHEOS estableciendo la comparación respecto al precursor MeTEOS (Figura 41 y Figura 42 respectivamente)

En la figura 41 se presenta el espectro FTIR con accesorio ATR del MeTHEOS (color rojo) y MeTEOS (color negro). Las asignaciones para MeTHEOS se encuentran encerradas en rectángulos color naranja y las asignaciones correspondientes a MeTEOS se observan en color negro, siendo evidente la presencia de las bandas a las frecuencias de vibración esperadas para el MeTHEOS.

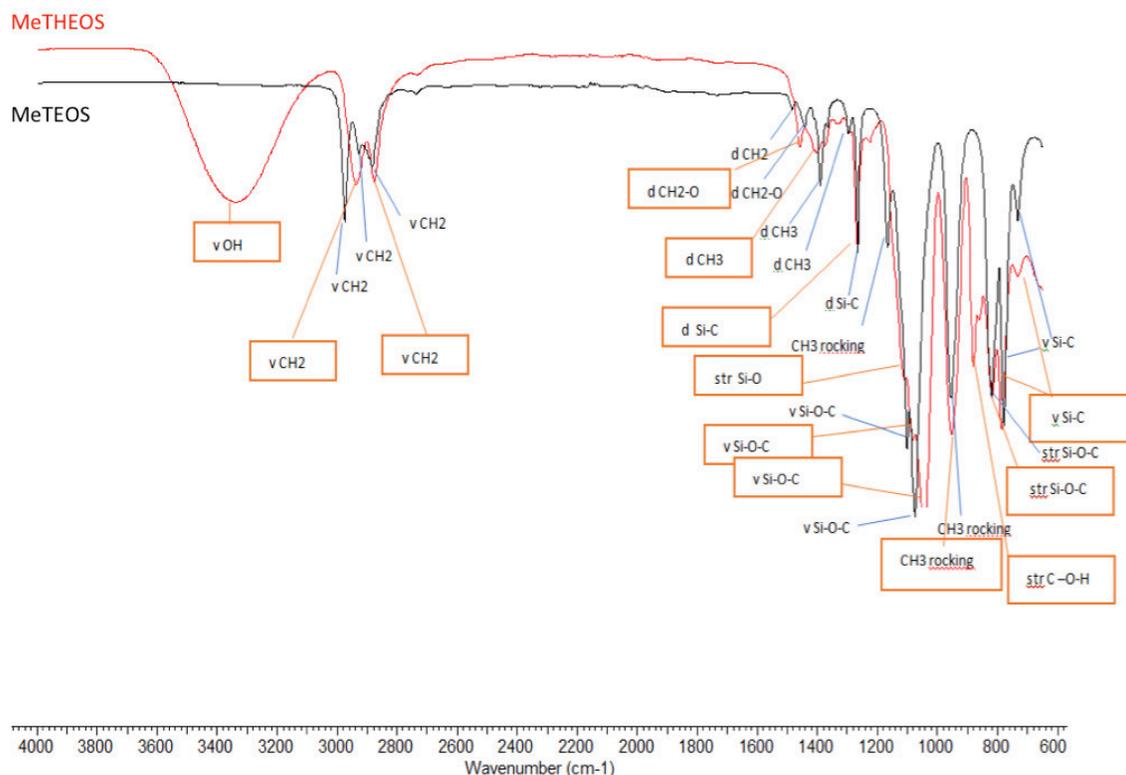


Figura 41. Espectro Infrarrojo de MeTHEOS en rojo y MeTEOS en negro.

En estos espectros representados en la figura 41, hay 3 cambios notorios en las bandas de vibración que confirman que el MeTEOS intercambia sus grupos etoxido por etilenglicol. El primer cambio notorio alrededor de los 3400 cm⁻¹, es la banda característica de grupos Hidroxilos (-OH), en seguida, entre los 1600 cm⁻¹ y 1200 cm⁻¹, para el MeTEOS se denotan 2 señales procedentes de grupos metilos (-CH₃), finalmente alrededor de los 900 cm⁻¹ se observa que el MeTHEOS tiene una banda vibracional característica del enlace C-OH, correspondiente a las cadenas laterales del compuesto. Las señales en el espectro a 953 cm⁻¹, 1044 cm⁻¹ y 1110 cm⁻¹ corresponden a los grupos -Si-O-C-, la señal a 1266 cm⁻¹ asignada al enlace CH₃-Si-R, mientras que a 2878 cm⁻¹ corresponden a los alargamientos del enlace -CH₂- y a 3400 cm⁻¹ el alargamiento del grupo -OH.

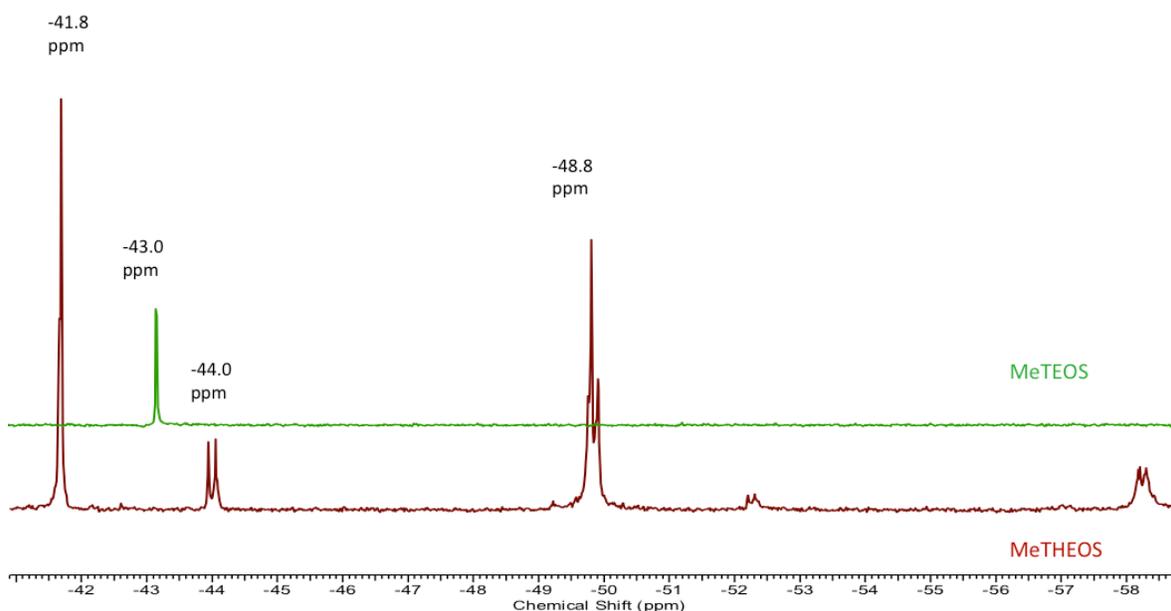


Figura 42. Espectro de RMN de ^{29}Si de MeTEOS en verde y MeTHEOS en café

En la figura 42 se puede observar un espectro de RMN de ^{29}Si en solución del componente MeTHEOS (café) contrastada contra el MeTEOS (verde). Al igual que con los espectros FTIR-ATR, en estos espectros, se logran apreciar algunas diferencias, que ilustran la obtención del producto esperado. En el caso de MeTEOS se observa sólo un singulete a las -43 ppm lo que significa que sólo una especie de silicio es la que se encuentra en el compuesto MeTEOS. Mientras que en el caso de MeTHEOS se pueden observar al menos 3 señales de silicio lo que indica que existen al menos 3 especies. (Figura 32).

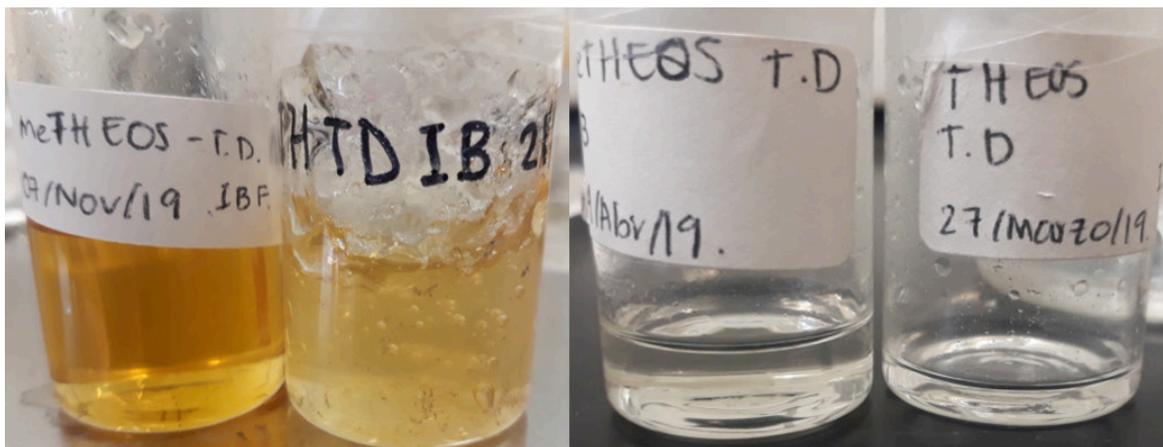


Figura 43. Comparación de productos de TD, THEOS y MeTHEOS en distintas síntesis

En la **figura 43** se pueden observar algunos de los productos tanto THEOS como MeTHEOS obtenidos por TD, donde las diferencias tienen que ver con la optimización de la reacción de síntesis.

7.1.1.4 Síntesis de THEOS por PR

Se logró realizar la síntesis de THEOS exitosamente por esta metodología, descrita en la sección experimental (**Figura 44**). Los rendimientos de reacción adecuados que llegan hasta el 87% obteniendo productos desde gelificados hasta sólidos, opacos, según sea la síntesis, para su mayor contraste se compara contra los productos de TD (**Figura 45**). Cabe mencionar que esta síntesis se realizó para cantidades de THEOS que van desde 1 g hasta 5 g del compuesto. La ventaja de esta metodología, es que la temperatura de reacción se abate de manera importante (95 °C) y el tiempo de reacción se reduce a 10 h. Cabe mencionar que quedaría pendiente realizar un experimento similar de seguimiento de la reacción efectuado para la reacción de TD por RMN de ^{29}Si en solución, con el fin de verificar si el tiempo de reacción puede ser aún menor.

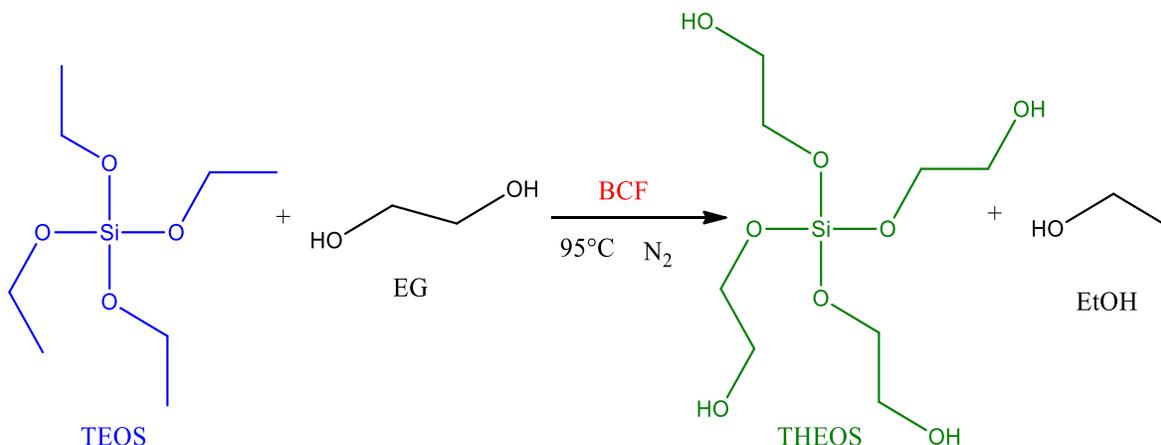


Figura 44. Esquema de reacción de THEOS por PR

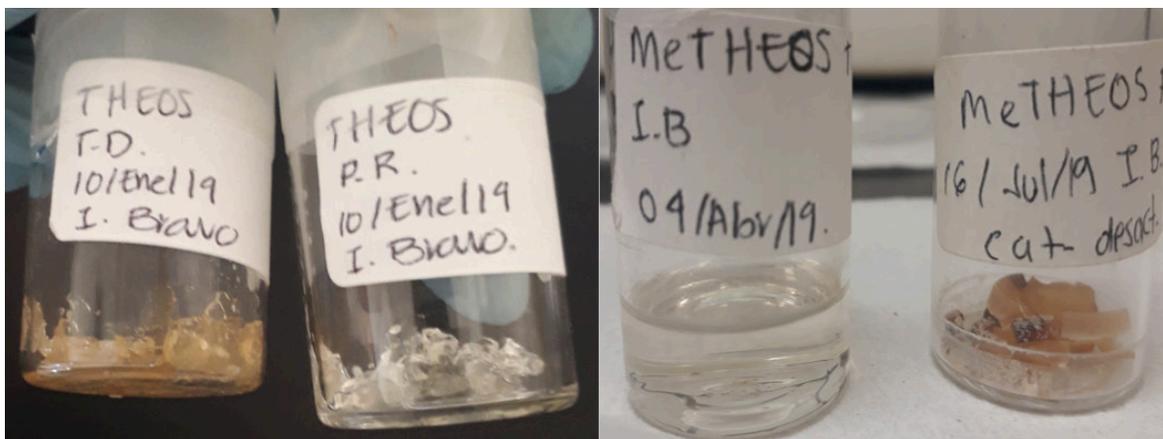


Figura 45. Comparación de productos de TD con productos de PR, THEOS y MeTHEOS

En la **figura 45** se comparan los productos THEOS y MeTHEOS sintetizados por los 2 métodos TD y PR. Los que proceden de la reacción PR se observan de geles a sólidos mientras que los componentes procedentes de la reacción TD fueron líquidos o geles, en ambos casos la coloración va de transparente a ámbar.

Se llevó a cabo la caracterización por RMN de ^{29}Si del THEOS por PR y para fines ilustrativos se comparan estos resultados con los espectros de THEOS por TD (**Figura 46**, **Figura 47** y **48**).

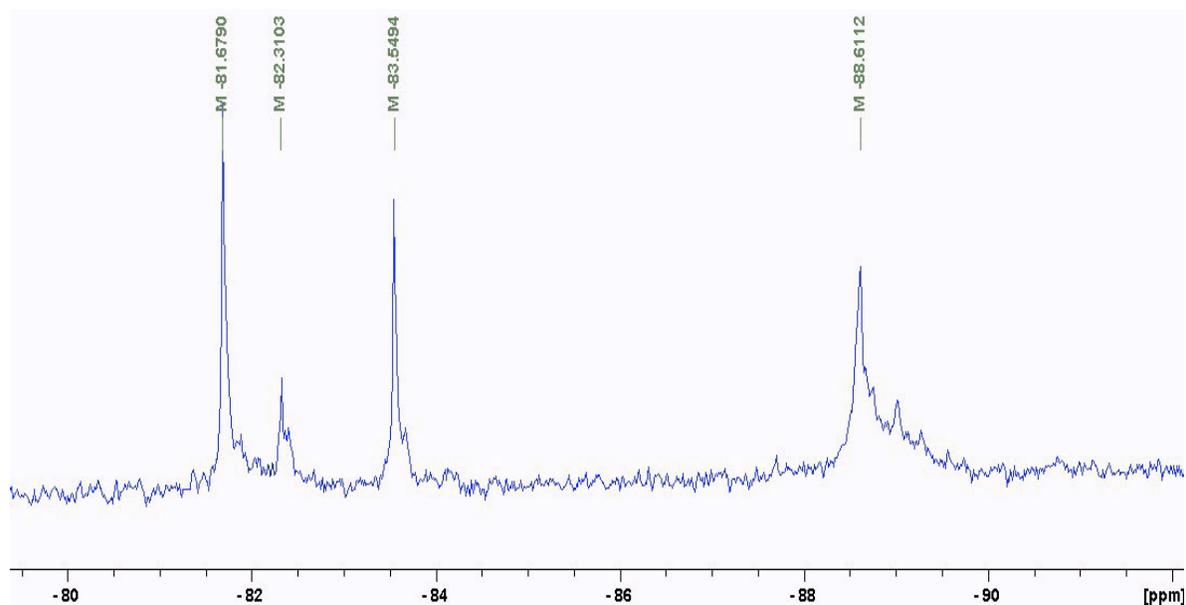


Figura 46. Espectro de RMN de ^{29}Si de THEOS por PR

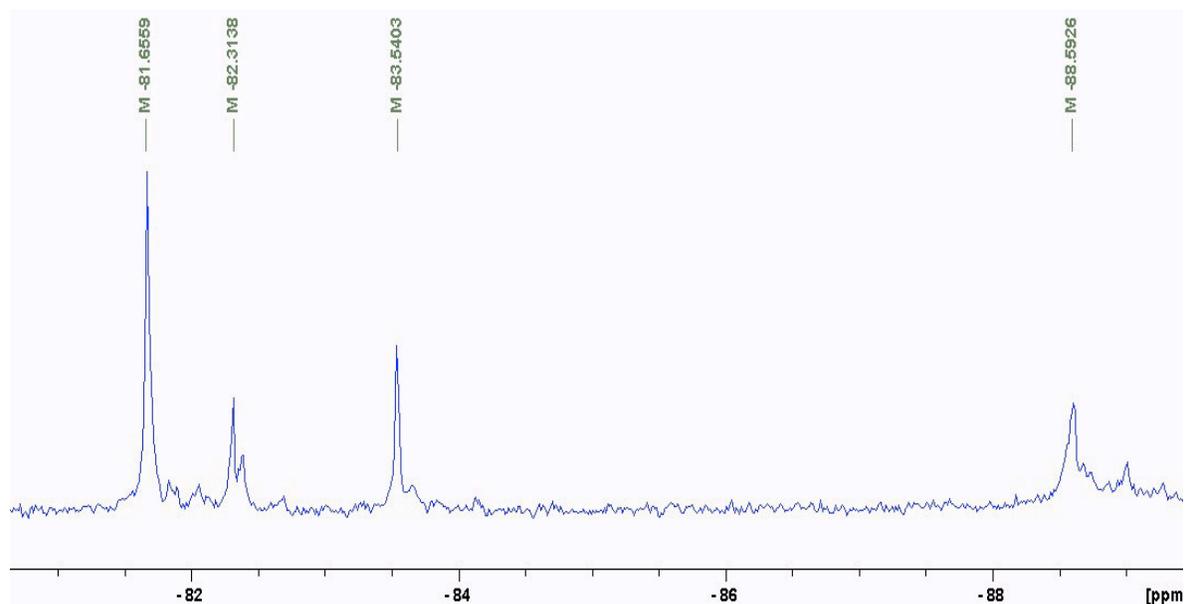


Figura 47. Espectro de RMN de ^{29}Si de THEOS por TD

Del espectro de RMN de la [figura 46](#), es posible observar que las señales obtenidas para el THEOS generado por la reacción de Piers-Rubinsztajn son prácticamente idénticas a las que presenta el espectro de la [figura 47](#) la cual representa un espectro de RMN de ^{29}Si del THEOS por TD, para una mayor visualización de lo anterior se ajustan las escalas para poder compararlos mejor ([Figura 48](#)). Puede aseverarse, que por la nueva propuesta de reacción de síntesis por PR se están produciendo las mismas especies que se obtienen mediante TD y como se ha indicado, a menor temperatura (95 °C), menor tiempo de reacción (10 h) y con un rendimiento bueno (87%).

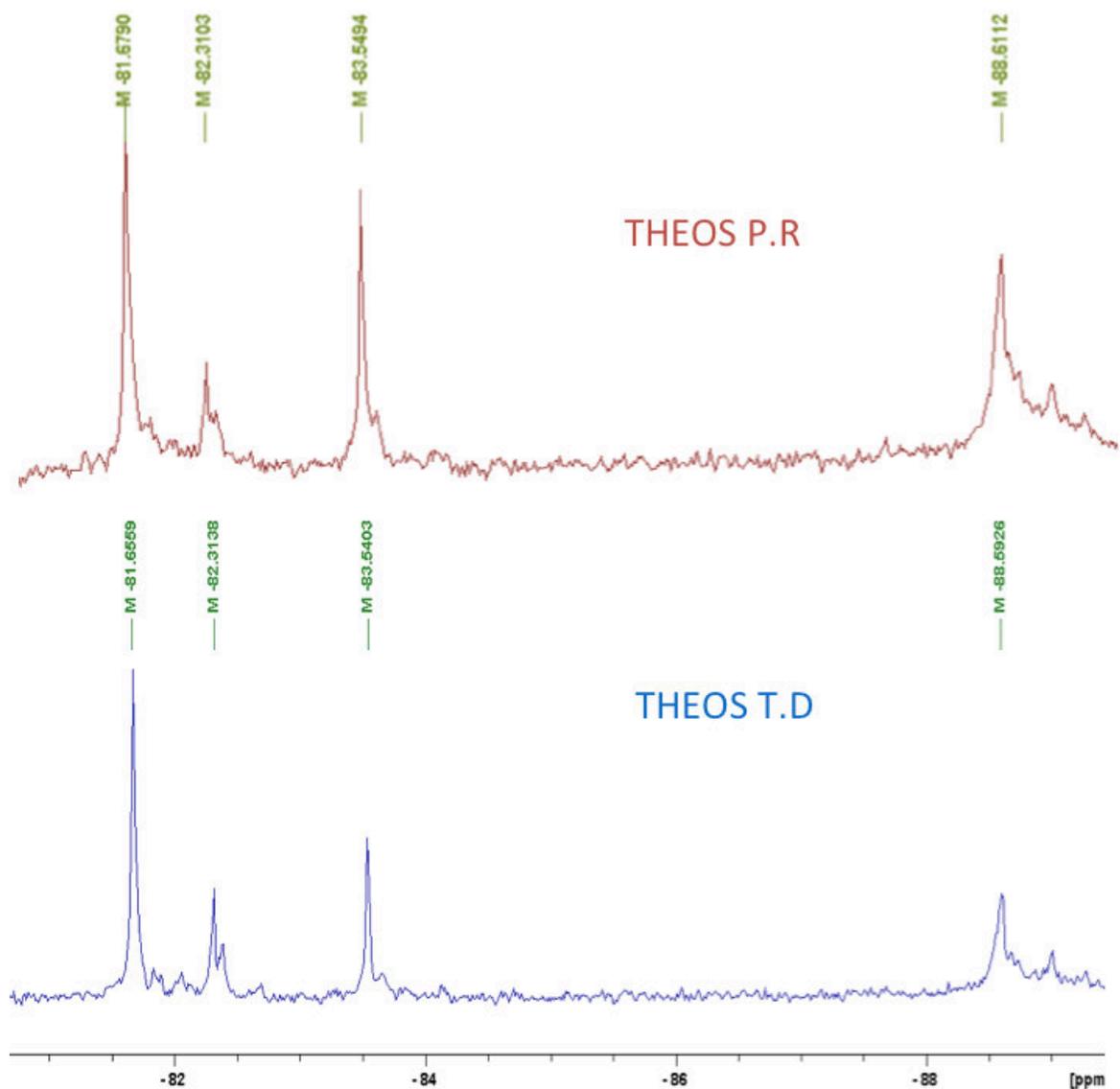


Figura 48. Comparación de Espectros de THEOS por PR en rojo y THEOS por TD en azul

7.1.1.5 Síntesis de MeTHEOS por PR

De igual manera, se sintetizó el MeTHEOS por PR exitosamente (Figura 49), con rendimientos buenos que llegan hasta el 56% obteniendo productos desde gelificados hasta sólidos. El espectro de RMN de ^{29}Si en solución del MeTHEOS es prácticamente el mismo obtenido por la ruta de TD (Figura 45). Las cantidades empleadas de MeTEOS como precursor fueron de 1 g hasta 5 g.

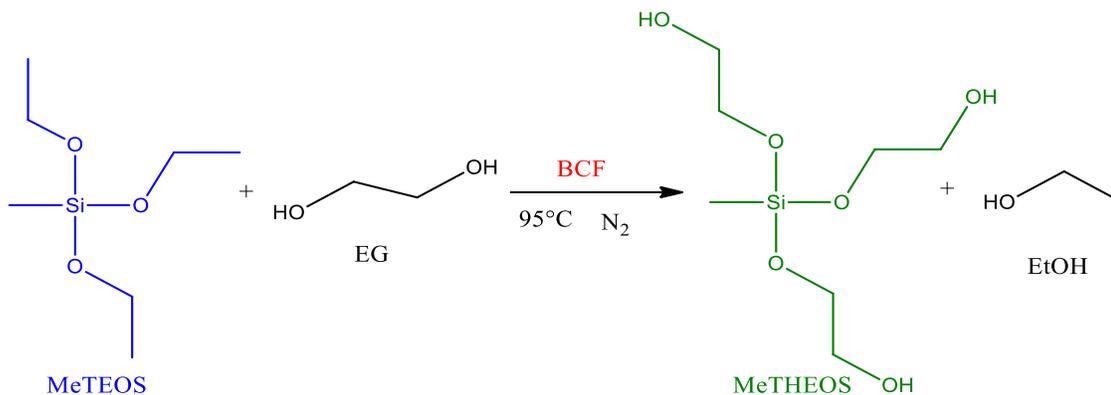


Figura 49. Esquema de reacción de MeTHEOS por PR

La temperatura de reacción al igual que en el caso anterior fue de 95 °C y el tiempo de reacción de 8 horas, siendo éste menor que en el caso del THEOS, ya que solo se intercambian tres grupos etoxi.

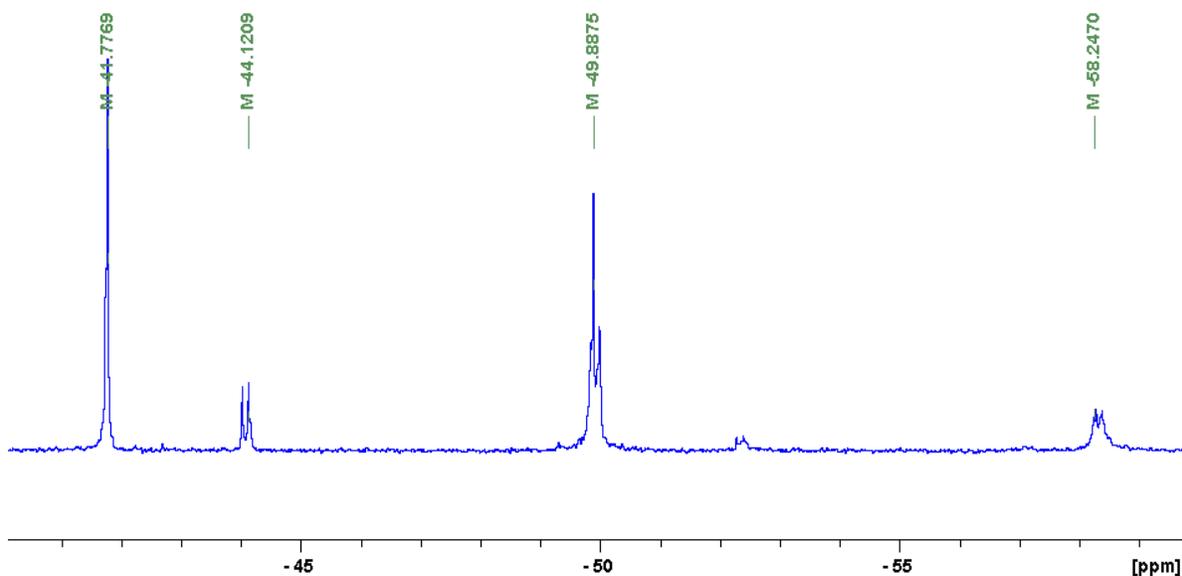


Figura 50. Espectro de RMN de ^{29}Si de MeTHEOS por PR

Los resultados anteriores demuestran que la reacción de Piers-Rubinsztajn es una metodología capaz de ser empleada para generar los silanos THEOS y MeTHEOS. Se tiene la ventaja del uso de temperaturas de reacción más bajas al igual que la reducción del tiempo de reacción.

En el siguiente esquema (Figura 51), se ilustra el mecanismo propuesto para la reacción de síntesis por PR de estos silanos THEOS y MeTHEOS, mecanismo propuesto por el Dr. Miguel Ángel Meléndez Zamudio, quién realizó una estancia como asistente posdoctoral en el proyecto CONACYT de Ciencia Básica, que tiene como una de sus etapas, muchos de los aspectos desarrollados en esta tesis.

El mecanismo consta de 3 pasos, como primer paso se plantea la formación de un producto que no afecta la estructura tanto del catalizador como del silano, un aducto, entre el catalizador y el silano, posteriormente, ocurre un ataque nucleofílico por parte del oxígeno del etilenglicol al átomo de silicio del silano, por último sucede la recuperación del catalizador y la formación del silano, esto sucede gracias a la formación de una especie catiónica la cual posee un oxígeno cargado positivamente, por lo que el protón enlazado a este elemento presenta un carácter ácido y puede ser sustraído por la especie aniónica, que es la perteneciente al catalizador, regenerándolo de esta forma y generando el producto (THEOS) y el subproducto (Etanol) (Figura 51).

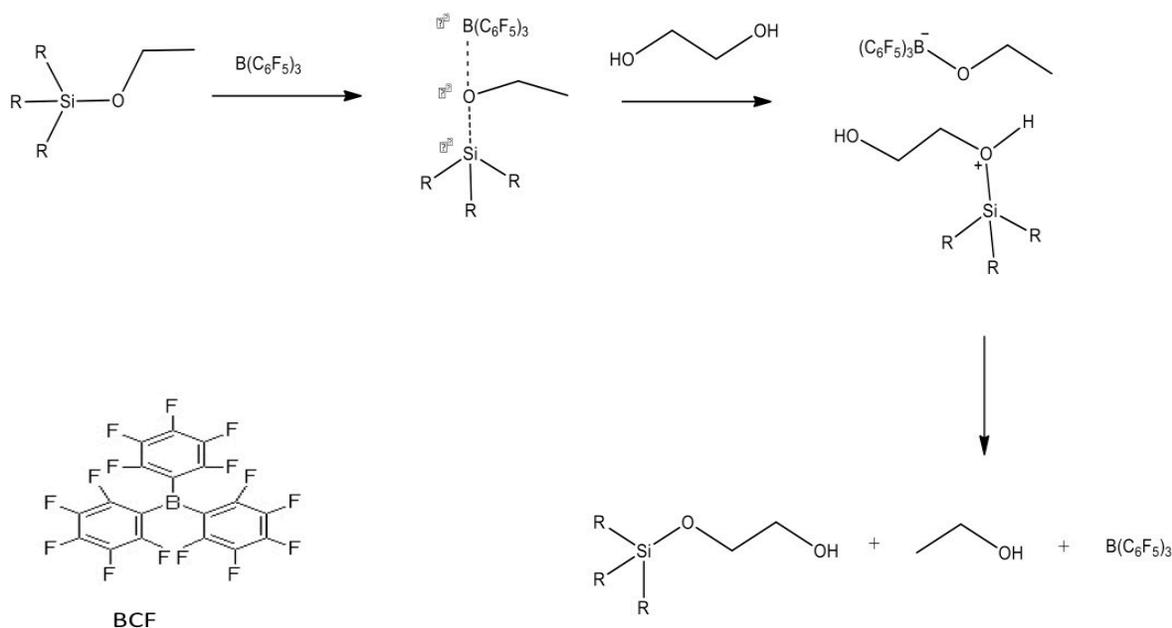


Figura 51. Mecanismo de reacción propuesto para la síntesis de silanos como THEOS con el catalizador de Piers Rubinsztajn

Los análisis térmicos de los componentes THEOS y MeTHEOS son recopilados en una sección posterior, junto con los de Quitosano, THEOS-Quitosano y MeTHEOS-Quitosano para mayor entendimiento y visualización de diferencias de los mismos.

7.1.1.6. Síntesis de mezclas THEOS-MeTHEOS por TD.

Como una alternativa, se efectuó la síntesis de mezclas de THEOS-MeTHEOS a partir de la misma reacción de TD, partiendo de relaciones estequiométricas de los precursores TEOS y MeTEOS (Figura 52):

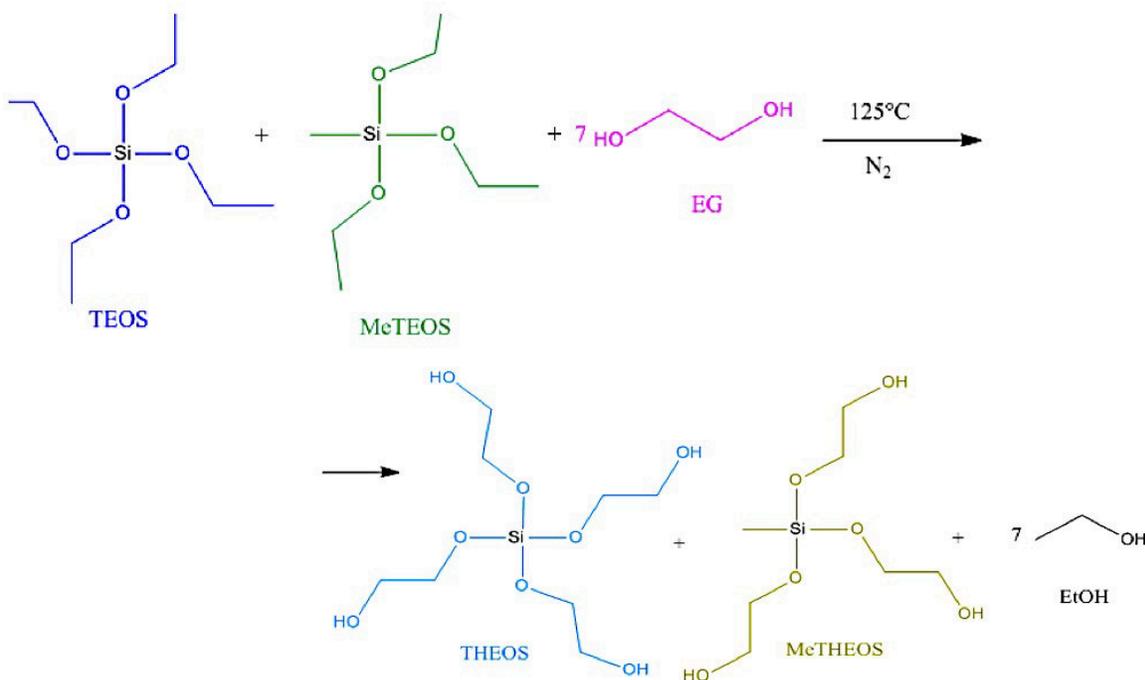


Figura 52. Esquema de reacción de síntesis de THEOS-MeTHEOS por TD

Los cálculos para dicha reacción son presentados en el Apéndice A. El tiempo de reacción fue de 15 horas y se obtuvo un producto muy viscoso color amarillo-naranja difícil de recuperar (Figura 53).

En la figura 53 se muestra un contraste de consistencias físicas de THEOS-MeTHEOS, obtenido por TD, THEOS por TD y THEOS por PR. El compuesto THEOS-MeTHEOS tiene una coloración más fuerte que los otros productos, sin embargo, se ve menos gelificado que el producto obtenido mediante la ruta por PR. Con el fin de verificar que efectivamente se tuviera la mezcla de los dos silanos, el compuesto se puso en contacto con agua disolviéndose perfectamente. La caracterización se realizó exclusivamente por RMN de ²⁹Si en solución (Figura 54).

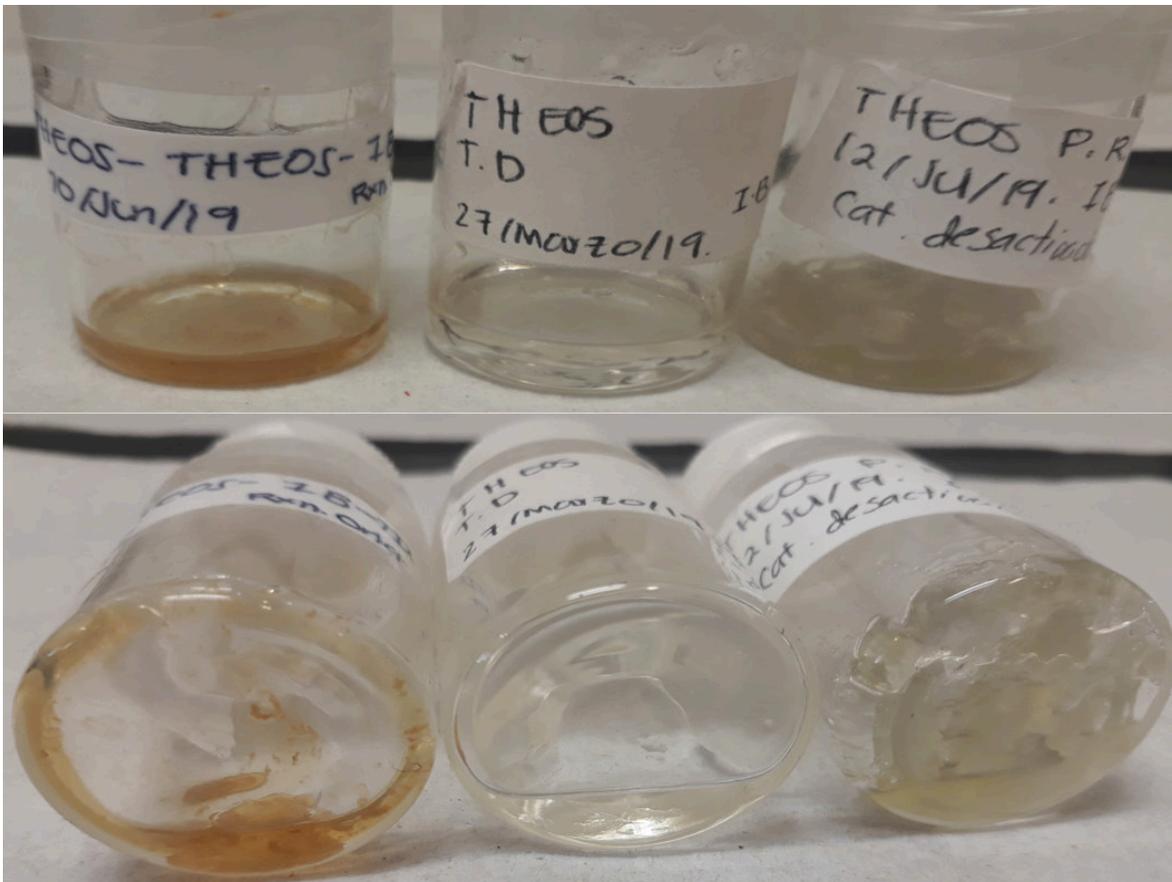


Figura 53. Comparación de THEOS-MeTHEOS por TD, THEOS por TD y THEOS por PR.

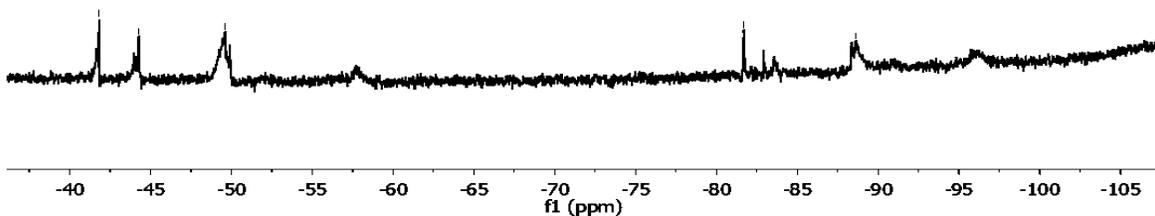


Figura 54. Espectro de RMN de ^{29}Si de THEOS-MeTHEOS

En la [figura 54](#) se presenta el espectro referido. Debe reconocerse la mala calidad del espectro pero a pesar de ello, es ilustrativo de las señales esperadas en los desplazamientos químicos tanto de THEOS como de MeTHEOS: 4 correspondientes a unidades T de silicio como en el caso del MeTHEOS (de entre -40 a -50 ppm) y las restantes pertenecientes a unidades Q de silicio como en el caso del THEOS (de entre -80 a -90 ppm), se comprobó que se logró obtener la mezcla de THEOS-

MeTHEOS. Al igual que en la síntesis individual de THEOS y MeTHEOS, el destilado es etanol, verificado por su espectro característico de RMN de ^1H . Deberá de investigarse con más detalle las características de la mezcla obtenida y sus posibles aplicaciones, aunque como se verá más adelante, se empleó en la síntesis de un híbrido THEOS-MeTHEOS-Quitosano.

7.1.2 Extracción y caracterización de Quitosano

Se logró la extracción de quitosano (Figura 55) a partir de exoesqueleto de camarón seco, camarón fresco y una mezcla de ambos, en un rendimiento global de hasta el 34% (de exoesqueleto a quitosano) siguiendo la metodología de López y colaboradores, [120] la cual se basa en 5 pasos, preparación de la muestra, desmineralización, desproteización, despigmentación y desacetilación. El proceso se realizó con reactivos grado analítico (HCl, NaOH, etanol) y con productos comerciales (ácido muriático, sosa cáustica, hipoclorito de sodio comercial), teniendo mejores resultados con los grado analítico (34%) pero aún así buenos con los comerciales (27% Rendimiento) todo esto considerando que el quitosano es un producto del desecho. La diferencia se marcó sobre todo en el tiempo de extracción del quitosano, ya que era más tardado con los productos comerciales (más de una semana respecto a usar productos comerciales).

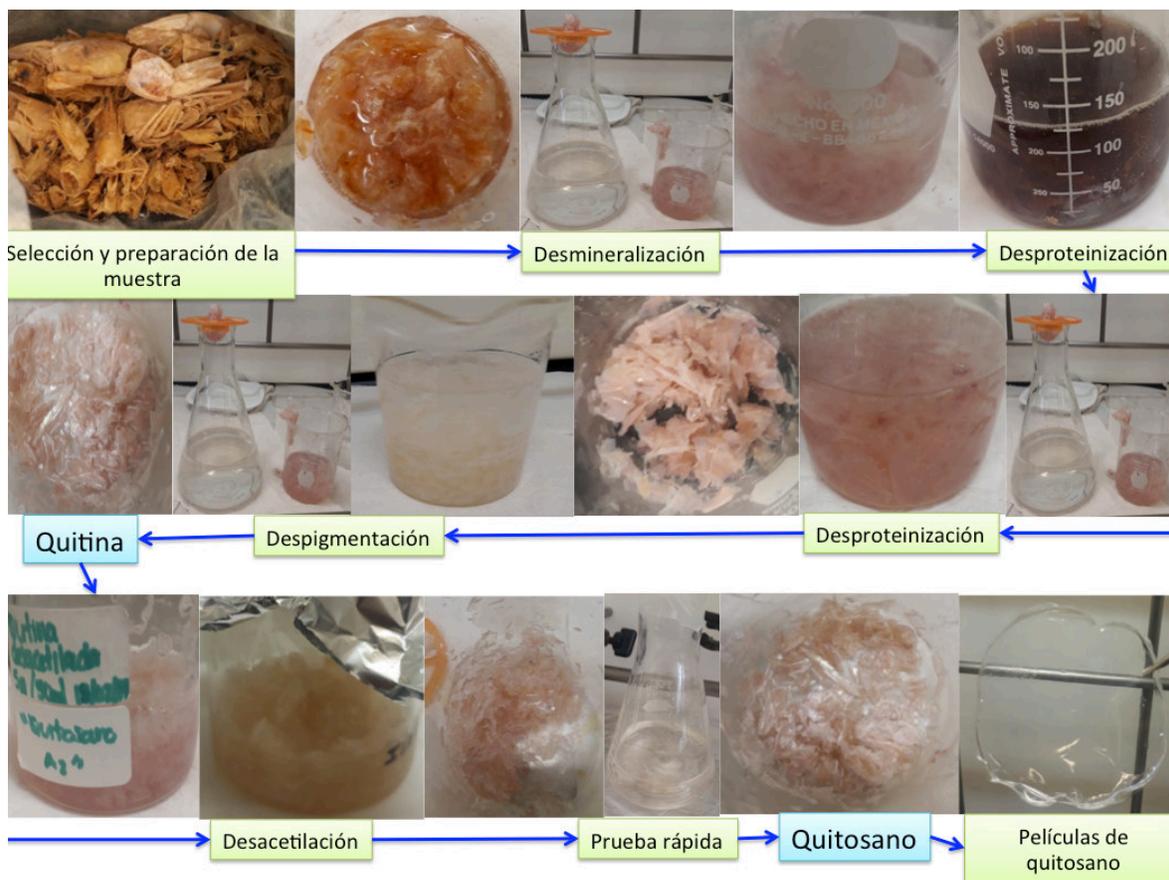


Figura 55. Imágenes de proceso de extracción de Quitosano

La caracterización del quitosano se llevó a cabo mediante FTIR y RMN en estado sólido de ^{13}C (Figura 56 y 57 respectivamente). Previo al análisis espectroscópico, se realizó siempre un análisis cualitativo que consiste en que una hojuela de “quitosano” extraído, debe disolverse en una solución de ácido acético al 1%. dicha prueba, entonces se procedía a la caracterización.

Es importante mencionar que para realizar la caracterización se debieron obtener previamente, películas de quitosano, según el procedimiento [128] descrito en la sección de metodologías.

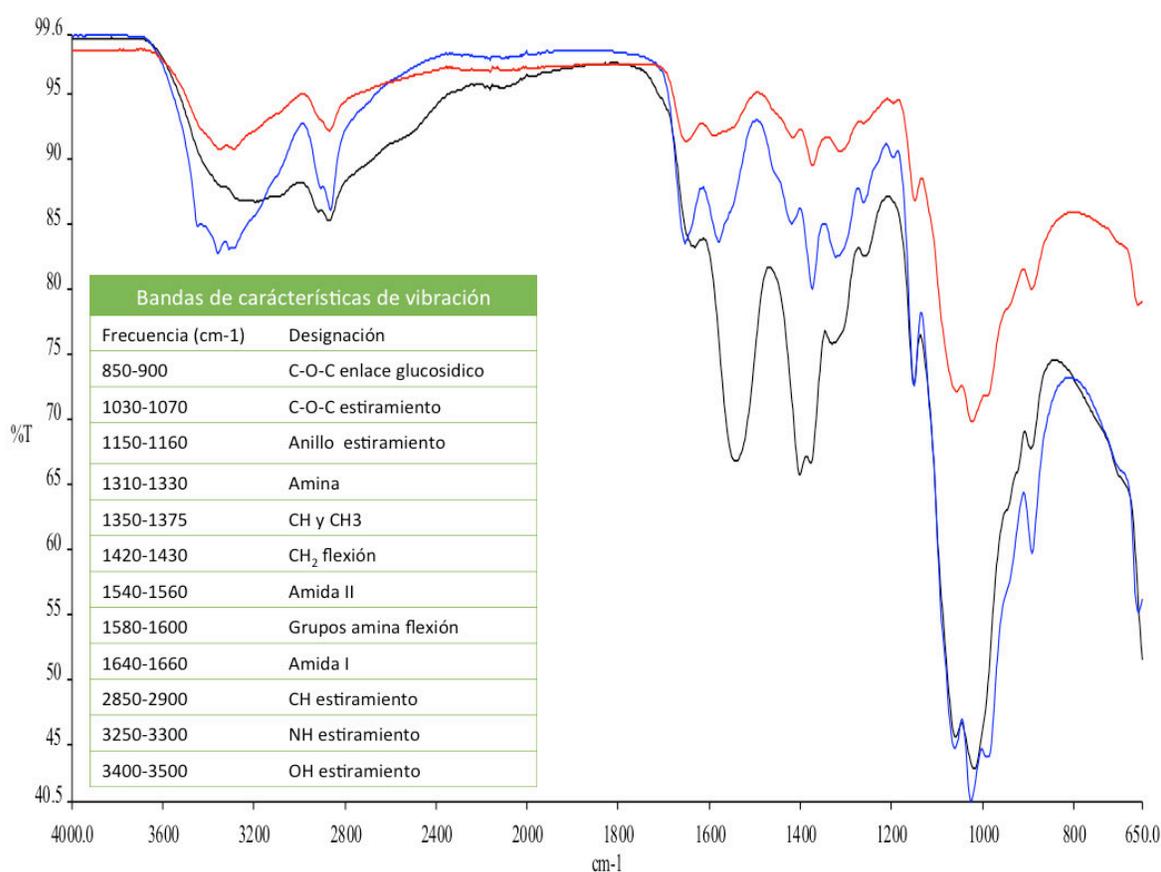


Figura 56. Espectro FTIR-ATR del quitosano. En rojo quitosano en polvo, en azul película de quitosano desprotonada y en negro película de quitosano sin desprotonar. En la Tabla verde las bandas de vibración que son características del quitosano

En la figura 56 se observan 3 espectros infrarrojos de quitosano, todos con diferente tratamiento. En rojo el espectro de quitosano en polvo mientras que en azul, una película de quitosano la cual se puso en contacto con la solución desprotonadora según el procedimiento marcado con anterioridad para la formación de películas. [128] Por otro lado en color negro, el espectro de una película de quitosano sin pasar por la solución desprotonadora. En el espectro se puede deducir que tanto el espectro del polvo de quitosano y la película desprotonada, tienen básicamente las mismas señales, sólo que en el espectro de la película de quitosano pasado por la solución desprotonadora la intensidad y resolución de las bandas es mayor. En el espectro de la película sin desprotonar a pesar de que hay una mayor intensidad en las señales, la resolución de las mismas

se pierde, razón por la cual para la caracterización del quitosano empleado en la síntesis de las formulaciones (quitosano extraído del exoesqueleto de camarón y el quitosano comercial) se decidió utilizar películas de quitosano desprotonadas.

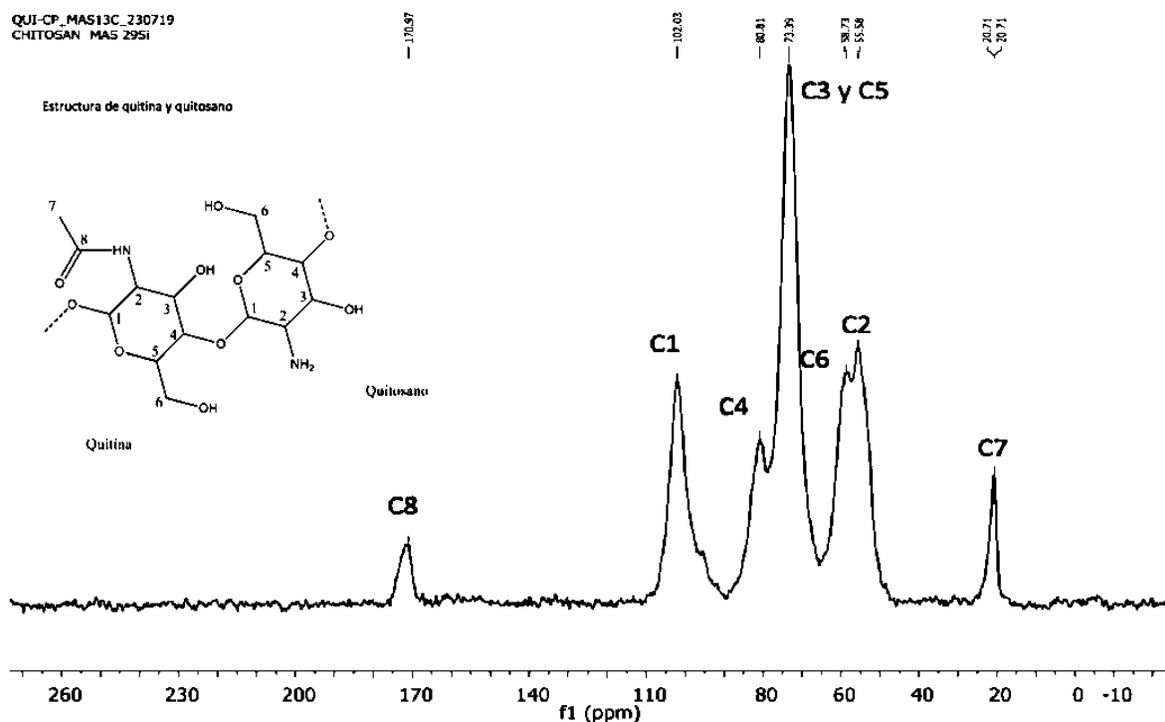


Figura 57. Espectro de RMN de sólidos de ^{13}C de quitosano

En la **figura 57** se ilustra el espectro de RMN en estado sólido de ^{13}C de una película de quitosano obtenida al 0.5% en una solución acuosa de ácido acético al 1%. La película se trituro hasta obtener polvo de quitosano fin de obtener el espectro. En la parte derecha superior de la **figura 57** donde se ubica el espectro RMN, se muestra la estructura química del quitosano (parte quitina y parte quitosano, ya que el quitosano representa a la quitina parcialmente desacetilada. Si ésta estuviera totalmente desacetilada entonces tendríamos quitano).

Es importante analizar el espectro de RMN en estado sólido de ^{13}C presentado pues servirá de referencia para uno de los estudios centrales de este trabajo y que tiene que ver con la interacción silano-quitosano. En la estructura del quitosano, se pueden observar a los C8 y C7 correspondientes a la quitina. Así mismo, que el C3 y el C5 se encuentran en el mismo desplazamiento químico. De acuerdo al estudio de Heux y sus colaboradores, [139] lo anterior indica que se trata de quitosano el compuesto observado, ya que a medida que el grado de desacetilación va cambiando, y con ello la transformación de quitina a quitosano, las señales de dichos carbonos (C3 y C5) tienden a coincidir en el mismo desplazamiento. Es decir, en el caso de la quitina, el espectro debe mostrar 2 señales características bien diferenciadas en desplazamiento químico para cada carbono C3 y C5 respectivamente; mientras que para quitosano, se tiene sólo una señal para dichos carbonos. Otra característica notoria sucede con los carbonos C2 y C6 cuyos

desplazamientos químicos están muy cercanos en el espectro de quitosano, mientras que en el de la quitina se encuentran más desplazados uno del otro.

7.1.2.1 Grado de desacetilación del quitosano

Una vez caracterizado el producto, algo de vital importancia en este trabajo es la determinación del grado de desacetilación, la cual se llevó a cabo por 2 metodologías: por lectura en FTIR-ATR [130] y por potenciometría, [129] obteniendo diferentes resultados .

Un ejemplo palpable es cuando se obtuvo el grado de desacetilación (DDA) de un quitosano comercial, 62% DDA por potenciometrica y 72% DDA por FTIR-ATR, razón por la que se decidió usar los datos obtenidos por FTIR-ATR. Sin embargo, se muestran ambos resultados. Cabe destacar que el mayor grado de desacetilación obtenido de un quitosano extraído fue de 85% DDA, los demás quitosanos obtenidos tienen su %DDA entre el rango de 60% a 85% DDA.

7.1.2.1.1 Grado de desacetilación del quitosano por Potenciometría

Como se mencionó en la sección de metodología para realizar este experimento (Figura 58) se siguió el procedimiento de [129] en donde se realiza una disolución de 0.2 g de quitosano con una solución acuosa de HCl 0.1 N, seguida de una valoración potenciométrica con una solución de NaOH 0.1N. Se midió el pH luego de la adición de cada 0.5 mL de la solución valorante.

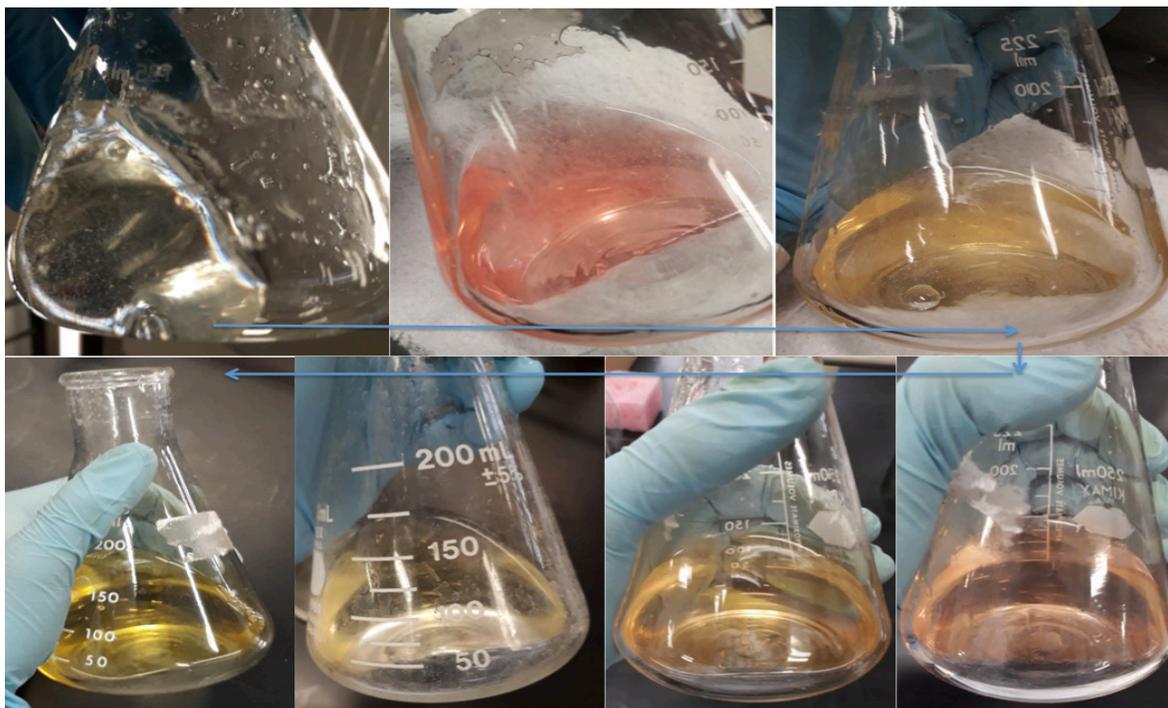


Figura 58. Imágenes de proceso de determinación de grado de desacetilación de Quitosano por el método potenciométrico.

El indicador empleado fue naranja de metileno (con vire de color entre pH 4.4 y 5 de rojo-naranja a naranja-amarillo), a fin de tener un acercamiento al término de la titulación, esto sin afectar los puntos de inflexión de la titulación, ya que por lo mencionado en [129] todo el proceso mencionado ocurre a pH ácido.

Los datos de pH vs volumen de la solución valorada fueron graficados (Figura 59), y a partir de los dos puntos de inflexión observados, se realizó el cálculo del porcentaje de desacetilación (%DDA).

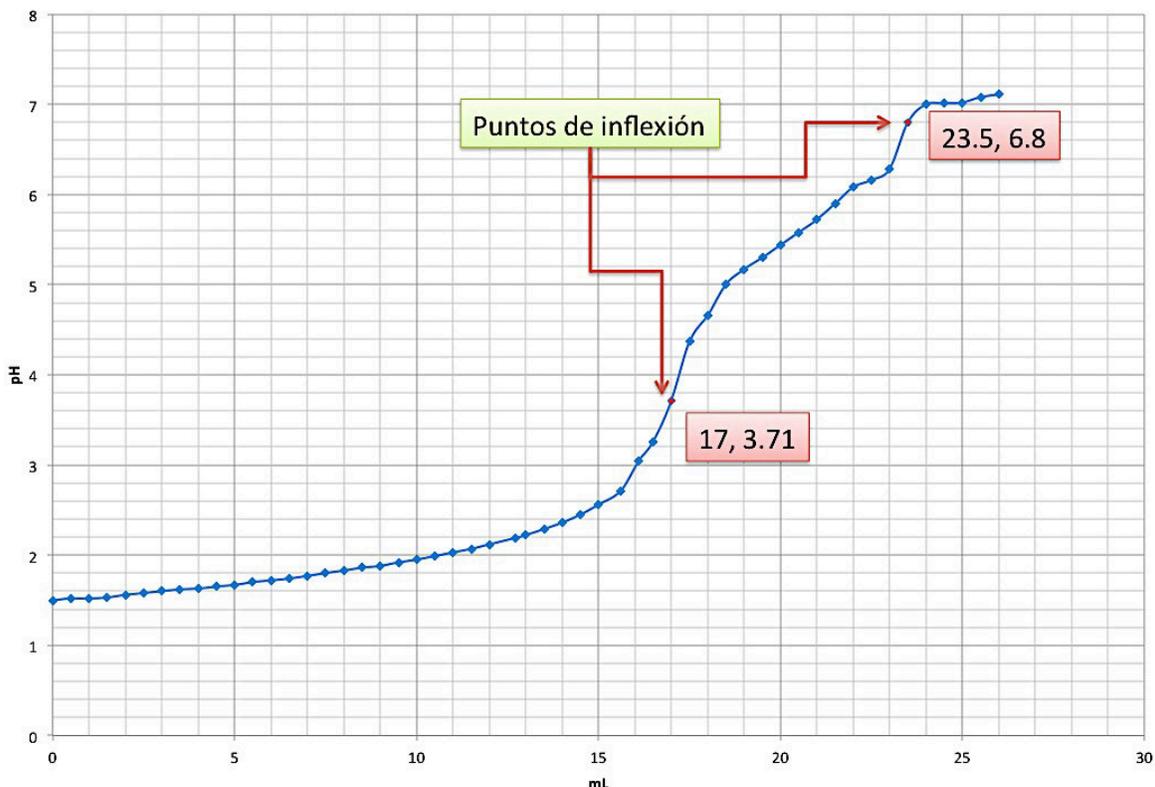


Figura 59. Gráfica de pH vs mL de solución valorante, en la determinación potenciométrica del %DDA del quitosano. En rojo se encuentran los puntos de inflexión de la valoración

Una vez obtenidos los puntos de inflexión se determina el %DDA mediante la siguiente fórmula

$$\%DDA = (2.03) \left(\frac{V_2 - V_1}{m + 0.0042(V_2 - V_1)} \right)$$

Donde:

m = peso de la muestra

V_2 y V_1 = Volúmenes de NaOH correspondientes a puntos de inflexión 1 y 2

2.03 = Peso molecular de la quitina monomérica

0.0042 = Diferencia de peso molecular entre quitina y quitosano.

%DDA=Porcentaje de desacetilación

Al sustituir los datos que se obtuvieron en el ejemplo (Figura 59), se obtiene lo siguiente:

$$\%DDA = (2.03) \left(\frac{23.5 - 17}{0.1868 \cdot g + 0.0042(23.5 - 17)} \right) = 61.63\%$$

Este procedimiento es fácil de realizar, sin embargo, para que el resultado sea confiable, se tiene que realizar por triplicado y eso aumenta el tiempo de experimentación, a pesar de obtener resultados que no varían para el mismo quitosano, los resultados difieren de la otra técnica empleada en el presente trabajo.

7.1.2.1.2 Grado de desacetilación del quitosano por lectura en FTIR

El método empleado en el estudio, principalmente se basó en procedimiento reportado en [130] en donde se realizan películas de quitosano de acuerdo al método ya descrito [128] seguida del análisis por FTIR con accesorio ATR.

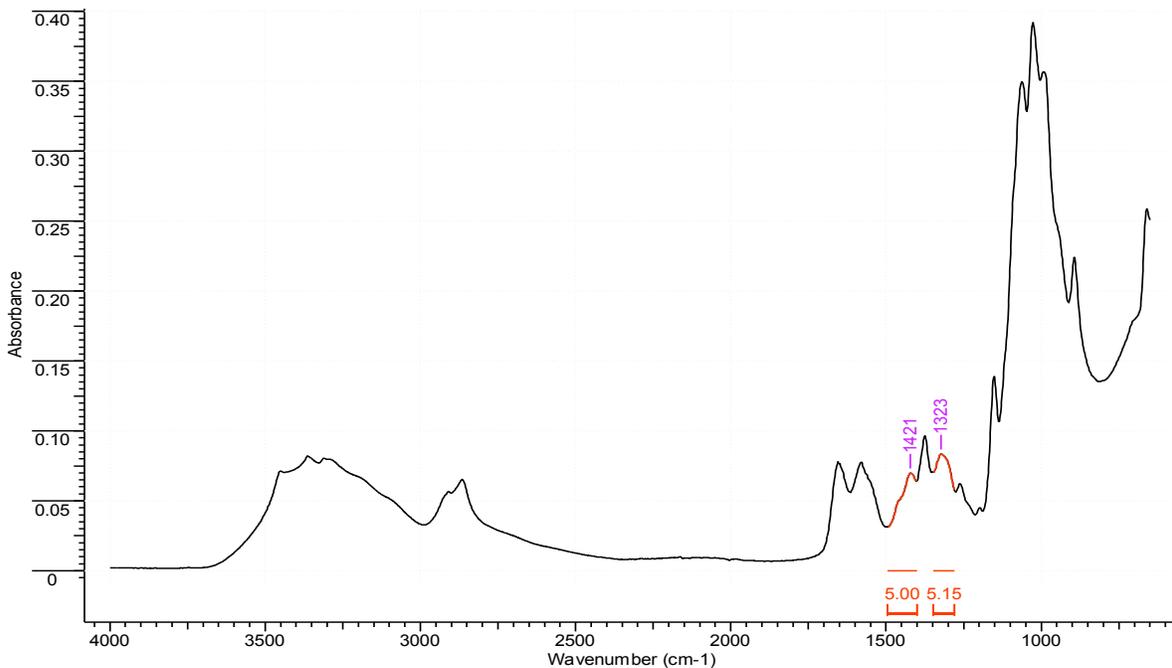


Figura 60. Espectro FTIR-ATR en absorbancia de una película Quitosano

En la figura 60 se presenta un espectro FTIR-ATR en absorbancia de una película desprotonada de quitosano. En color rojo, las señales que son de interés para la determinación. Una vez obtenido el espectro, se realiza la medición del área bajo la curva de las bandas de las muestras de quitosano que corresponden a los grupos funcionales de amina (1320 cm^{-1}) y CH_2 (1420 cm^{-1}).

Para el cálculo del grado de desacetilación se utiliza la ecuación:

$$\frac{A_{1320}}{A_{1420}} = 0.3822 + 0.0313DA$$

$$\%DDA = 100 - DA$$

Donde:

DA = Grado de acetilación (%)

DDA= Grado de desacetilación (%)

A_{1320} = Área bajo la curva de la banda del espectro de infrarrojo en número de onda de 1320 cm^{-1}

A_{1420} = Área bajo la curva de la banda del espectro de infrarrojo en número de onda de 1420 cm^{-1}

Al sustituir en la ecuación los datos que se obtuvieron en el ejemplo (Figura 60), se obtiene lo siguiente:

$$\frac{\left(\frac{5.15}{5.00} - 0.3822\right)}{0.0313} = DA = 20.69$$

$$\%DDA = 100 - 20.69 = 79.31$$

Este procedimiento es fácil y rápido. Sin embargo para realizarlo, es necesario obtener las películas de quitosano lo cual aumenta el tiempo de experimentación, pero se obtienen resultados reproducibles para la misma muestra de quitosano. Debe señalarse que los resultados difieren de la otra técnica ya referida siendo además necesario mencionar que para la medición de áreas bajo la curva en absorbancia del espectro de quitosano, suele ser subjetivo a cada persona.

7.2 Síntesis y caracterización de los materiales híbridos THEOS-QUI, MeTHEOS-QUI

Se realizó exitosamente la síntesis de los híbridos silano-quitosano, siguiendo el procedimiento referido en la sección experimental o de metodologías, los materiales obtenidos se encuentran todos en una sola fase inalterable con el tiempo. En fase líquida, son incoloros ó amarillo claro, ligeramente viscosos y oleosos (Figura 61-63).

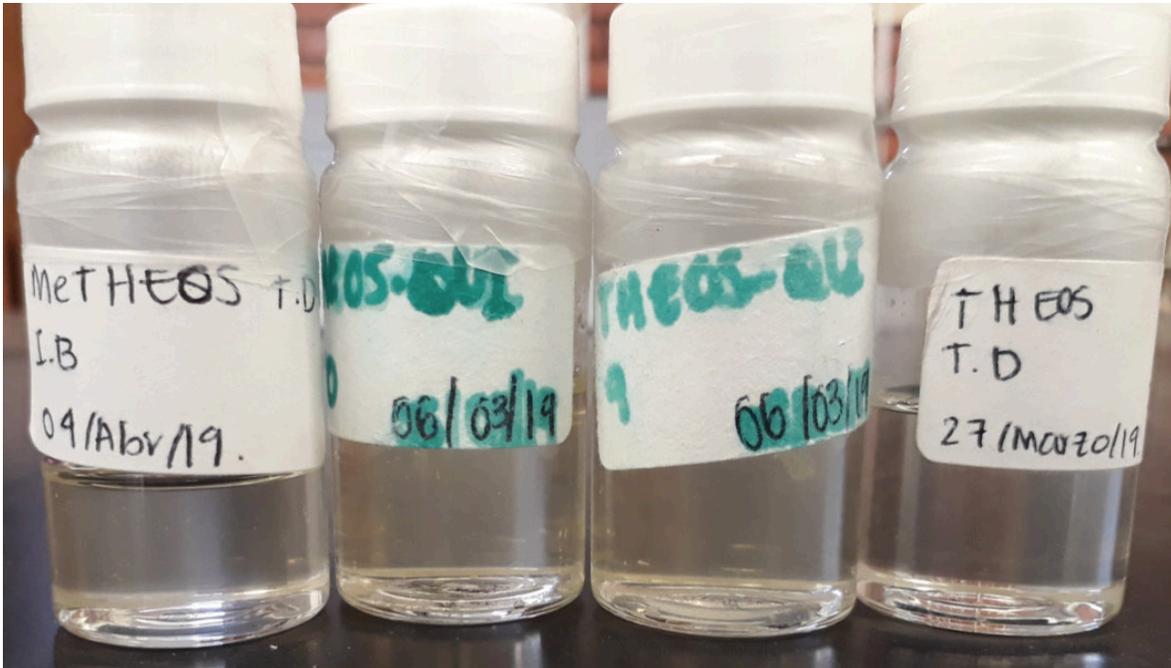


Figura 61. Comparación de consistencia física entre precursores THEOS y MeTHEOS (a los extremos) y de híbridos THEOS-quitosano y MeTHEOS-quitosano (al centro).

Al observar con detenimiento la [figura 61](#), se puede ver que hay un cambio ligero de coloración de las formulaciones híbridas y los precursores, así como también, se denota un cambio en la viscosidad y turbidez de los materiales siendo a simple vista más viscosas las formulaciones híbridas que los precursores, sin embargo, se consideraron apropiadas para el propósito de este trabajo.

En la sección experimental, se presentaron en la [Tabla 1](#). (página 53), las relaciones de concentración y cantidades en gramos empleadas de cada precursor (silano-quitosano), en la síntesis de las diferentes formulaciones híbridas para los propósitos de conservación de materiales pétreos. En las marcadas en rojo, se varió la cantidad del silano, en azul se ubican aquellas en donde se varió la cantidad de quitosano y en negro las formulaciones que fueron seleccionadas para su aplicación en los materiales. Así como, en la sección final de la tabla, las formulaciones que se prepararon con el quitosano extraído del exoesqueleto de camarón.

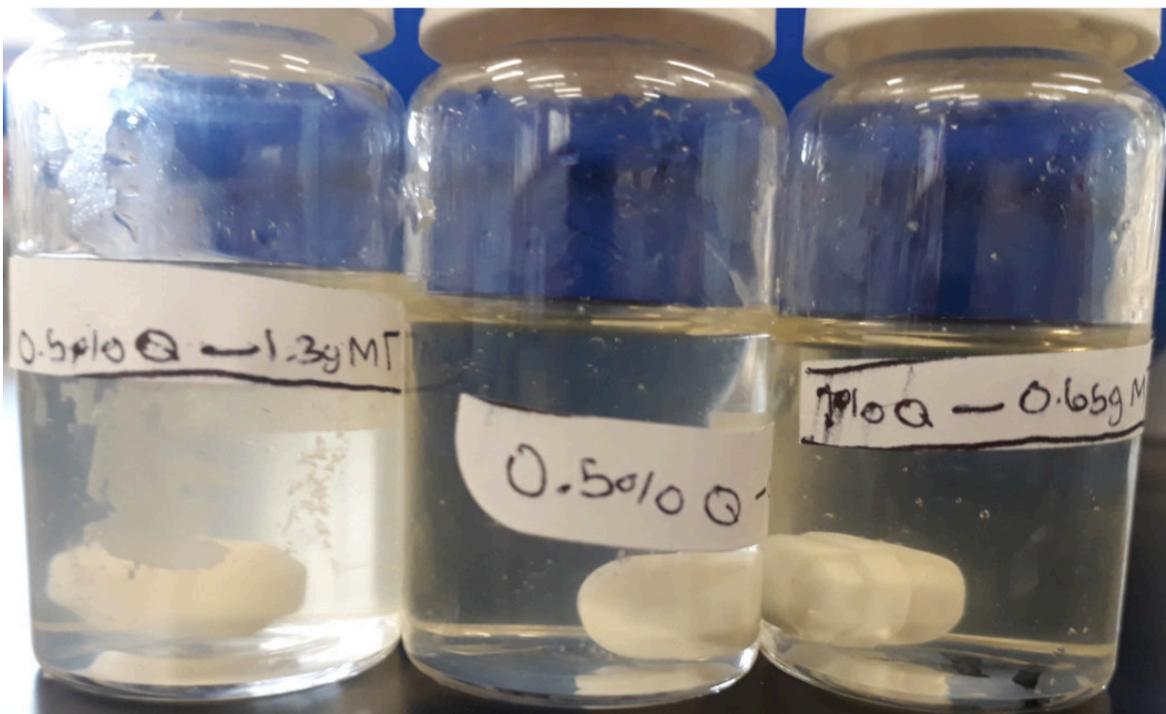


Figura 62. Formulaciones híbridas MeTHEOS-quitosano, utilizando quitosano extraído

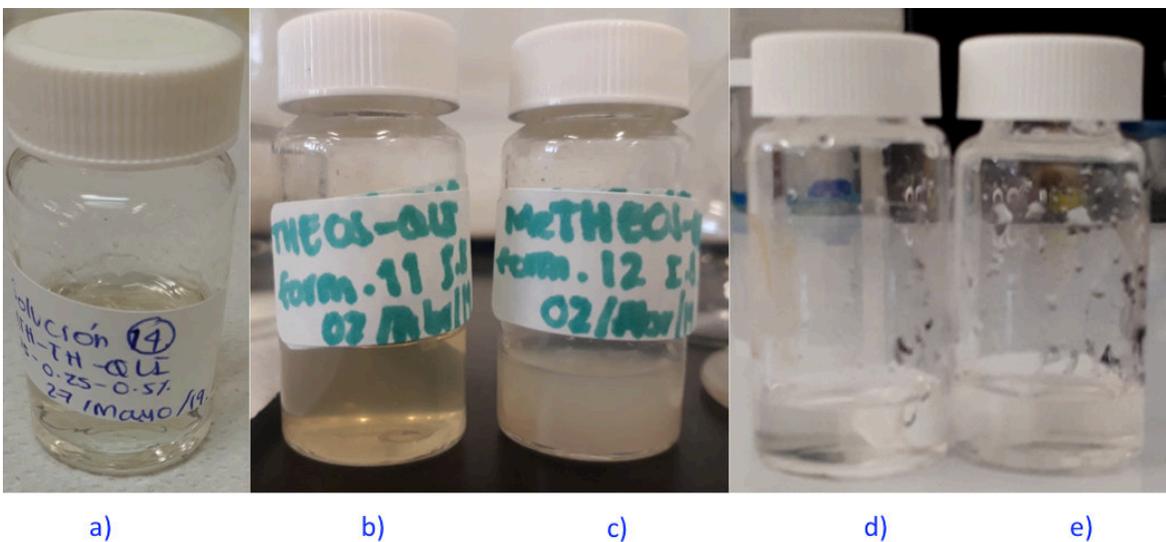


Figura 63. Consistencia física y coloración de las diferentes formulaciones híbridas silano-quitosano, a) Formulación 14, b) Formulación 11, c) Formulación 12, d) Formulación 13, e) Formulación 13.5

En la **figura 62** se ilustran formulaciones hidrofugantes obtenidas a partir de MeTHEOS y quitosano extraído de exoesqueleto de camarón. Se puede notar que estas formulaciones presentan una coloración ligeramente más amarilla que las formulaciones similares realizadas con quitosano comercial (**Figura 63 inciso d) y e)**), esto puede ser debido a una despigmentación incompleta, a

pesar de ello nuevamente consideramos que estas formulaciones son útiles para el fin de este proyecto.

En la **figura 63** se muestra la apariencia física de distintas formulaciones híbridas silano-quitosano, en el inciso a) observamos la formulación 14 (MeTHEOS-THEOS-Quitosano), en el inciso b) se encuentra la formulación 11 (THEOS-QUI (2.5%-2.5%)), en el inciso c) la formulación 12 (MeTHEOS-QUI (2.5%-2.5%)), en el d) la formulación 13 (MeTHEOS-QUI (0.5g-0.5%)), en el inciso e) la formulación 13.5 (THEOS-QUI (0.5g-0.5%)). Debe mencionarse que dependiendo de la concentración de los componentes la coloración cambia; a mayor concentración, la coloración se intensifica. Las formulaciones 13 y 13.5 son incoloras siendo esto muy adecuado para la conservación de los materiales pétreos pues una premisa fundamental en el tratamiento de materiales pétreos patrimoniales, se refiere a que no debe de modificarse su apariencia física natural o bien la que ha ido adquiriendo con el paso del tiempo. Debe hacerse notar, que la formulación 14 se propone como una que tendría la función de consolidar e hidrofugar en la misma acción de aplicación. Para la formulación 14 la cual es una formulación que consolida e hidrofuga al mismo tiempo, se uso THEOS y MeTHEOS sintetizados por TD, además se planteó la posibilidad del uso de THEOS-MeTHEOS provenientes de la misma síntesis por TD.

Con relación a las síntesis de los híbridos, se emplearon principalmente THEOS y MeTHEOS procedentes de la ruta de síntesis por TD y en algunos casos el THEOS sintetizado por PR sin que se considerara realizar estudios comparativos. Con las distintas formulaciones sintetizadas, se prepararon geles, películas y soluciones, con el fin de proceder a su caracterización, evaluar sus propiedades y observar su comportamiento. Respecto a la caracterización espectroscópica, se prepararon películas las que luego se trituraron a polvo, empleando principalmente FTIR-ATR y RMN en estado sólido. (**Figura 64 y 65 y 66-68**).

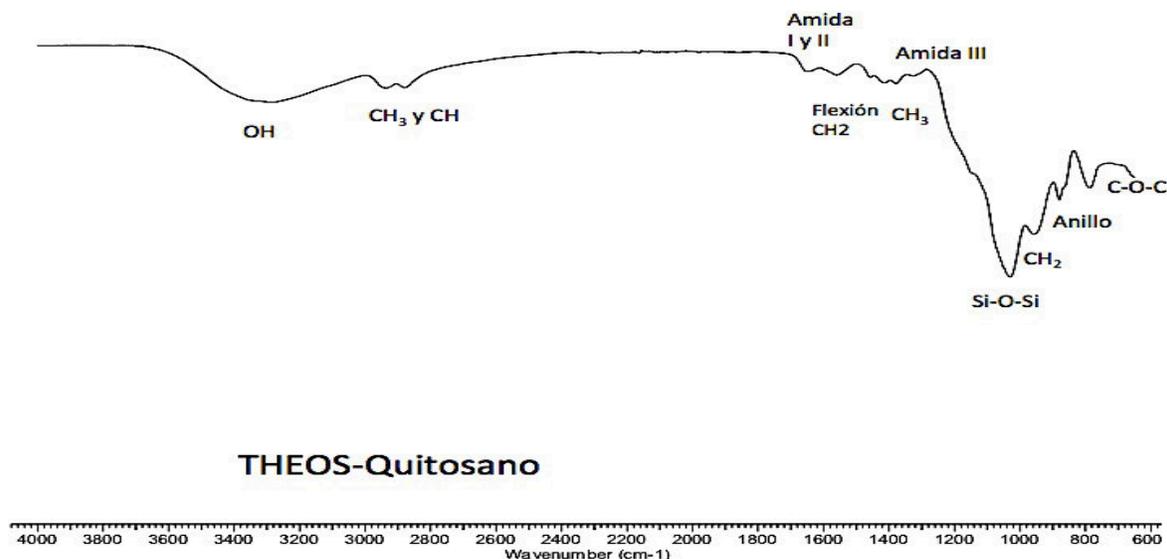


Figura 64. Espectro Infrarrojo de THEOS-Quitosano

En el espectro de la **figura 64** la asignación de las señales es la siguiente: a 2937 cm^{-1} y a 2881 cm^{-1} corresponden al alargamiento de los enlaces C-H que integran el anillo del quitosano: las señales entre 1654 cm^{-1} y 1378 cm^{-1} corresponden a señales del quitosano, la señal a 1031 cm^{-1} es asignada a la red de enlaces Si-O-Si que se forma por la hidrólisis y condensación del THEOS. Finalmente a 787 cm^{-1} la correspondiente al enlace -C-O-C-.

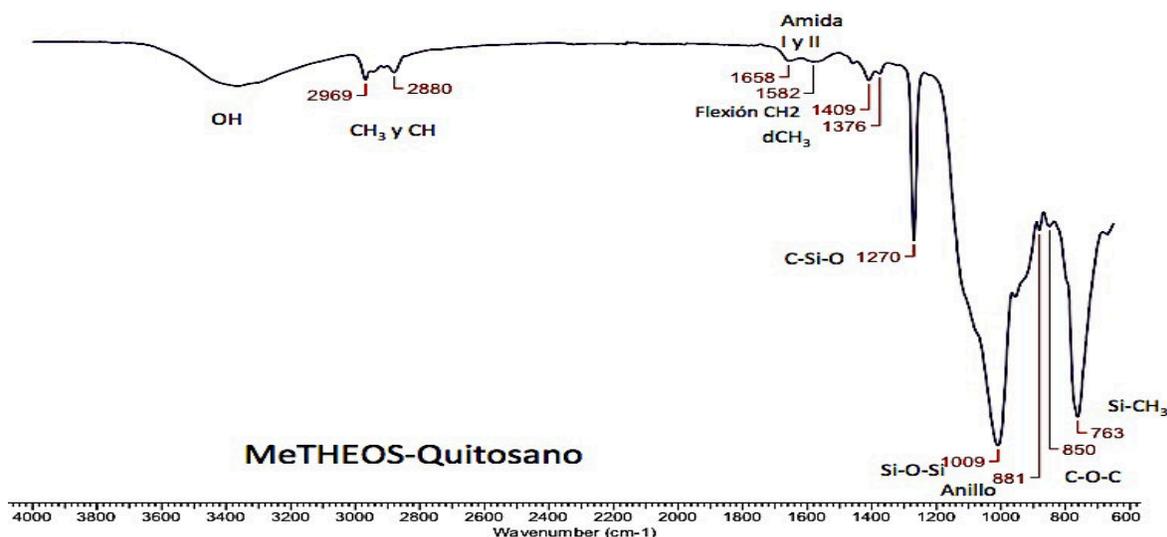


Figura 65. Espectro Infrarrojo de MeTHEOS-Quitosano

En la **figura 65**, las asignación de las señales es la siguiente: la señal a 2969 cm^{-1} corresponde a alargamiento del enlace -CH₃, a 2880 cm^{-1} al alargamiento del enlace -C-H, 1658 cm^{-1} tiene que ver con la estructura de la amida primaria; la amina a 1582 cm^{-1} , a 1409 cm^{-1} la flexión de los grupos -CH₂-, en 1376 cm^{-1} corresponde al grupo -CH₃, a 1270 cm^{-1} la señal característica a O-Si-CH₃, y la del -Si-O-Si- en 1009 cm^{-1} , mientras que a 881 cm^{-1} la flexión del anillo de quitosano, en 850 cm^{-1} la correspondiente al enlace -Si-OH y a 763 cm^{-1} el enlace -Si-CH₃.

La caracterización de los compuestos, base de las formulaciones consolidante e hidrofugante, se realizó así mismo, por RMN de ²⁹Si en solución y por RMN de ²⁹Si y ¹³C en estado sólido, empleando según el caso, las secuencias de pulsos MAS y CPMAS (**Figura 66-71**).

En la **figura 66**, se ilustra el espectro de RMN de ²⁹Si en solución (THEOS-Quitosano (0.0107 g Quitosano + 0.2813 g THEOS + 1 mL D₂O, 5 µL de ácido acético deuterado, usando como referencia capilar con hexametildisiloxano y como agente de relajamiento acetil acetato de cromo)

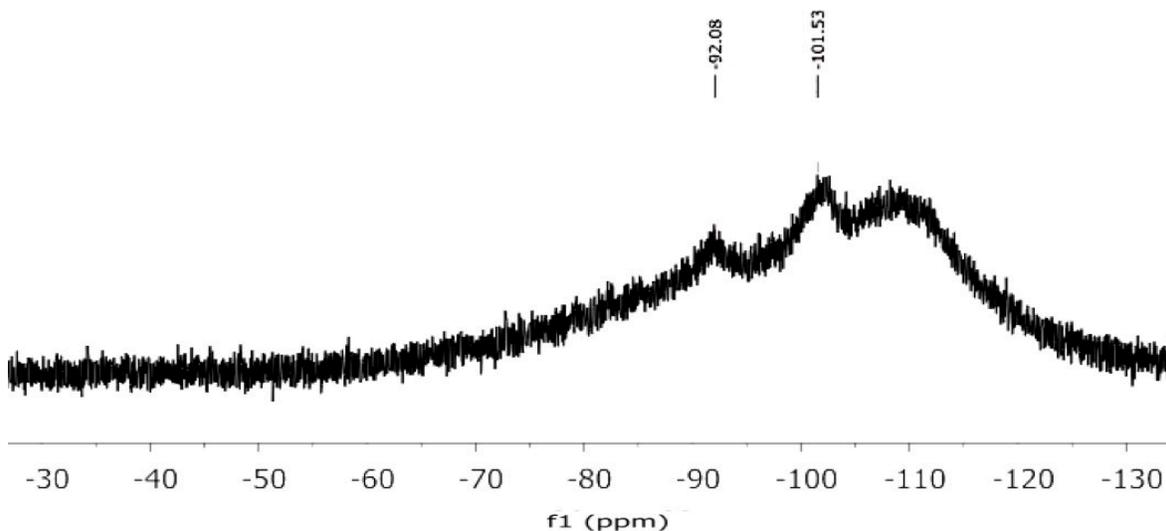


Figura 66. Espectro de ^{29}Si de la mezcla THEOS-Quitosano en D_2O (referencia $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{O}$, 6.54 ppm)

En el espectro se observan dos halos anchos, el que presenta δ en -101.6 ppm que puede ser asignado las estructuras Q integradas por enlaces Si-O-Si y el δ a -92.8 ppm que presenta un ambiente químico diferente y que potencialmente puede ser asignado a estructuras Q de átomos silicios enlazados al quitosano, presentando un enlace del tipo $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Si}(\text{O})_3-$. La señal más ancha a -110 ppm se debe al portamuestra de vidrio.

Además se obtuvieron los espectros de RMN de ^{29}Si en estado sólido (MAS y CPMAS) empleando películas pulverizadas de los híbridos. Puede verse en ellos, tres ambientes químicos diferentes: Q4 (a la red de enlaces -Si-O-Si- a -110.3 ppm), Q3 que se propone a la formación del enlace silil-éter derivado de la interacción silano-quitosano (-101.8 ppm) y Q2, asignado a grupos silanoles sin condensar obtenidos de la hidrólisis del THEOS.

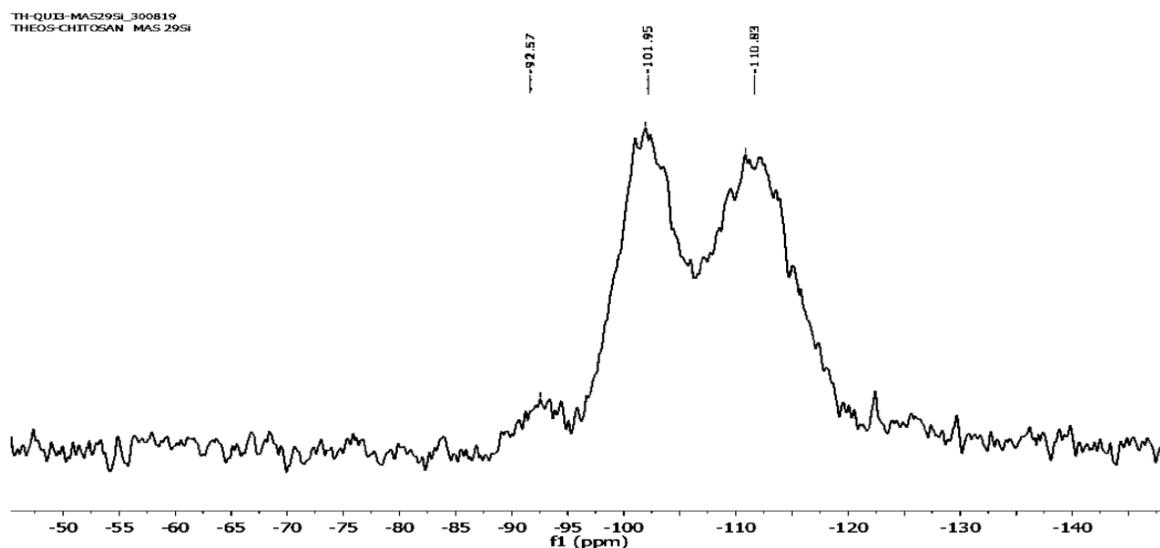


Figura 67. Espectro de RMN de ^{29}Si (MAS) de película de THEOS-Quitosano

TH-QUI3-CPMAS29SI_300819
THEOS-CHITOSAN CPMAS 29SI

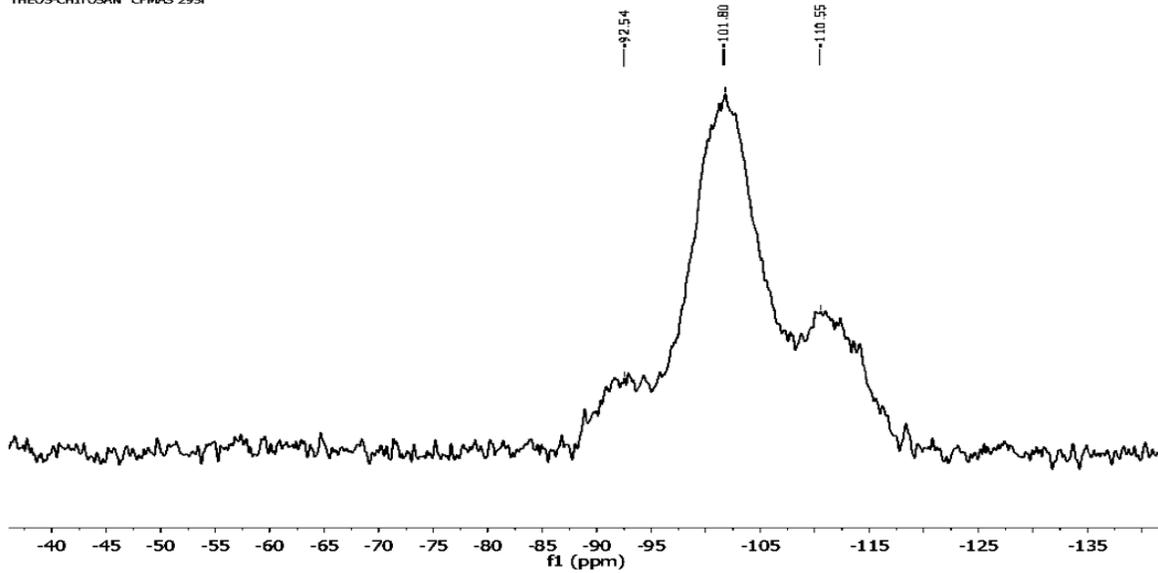


Figura 68. Espectro de sólidos CP-MAS de ²⁹Si de THEOS-Quitosano (Película de THEOS-Quitosano (formulación 13.5))

El espectro empleando la secuencia CPMAS corrobora la existencia de los tres ambientes químicos referidos para el silicio (figura 68): La formación de una red interconectada de Si-O-Si (~-110 ppm), mientras que la otra señal (~-101 ppm) se puede deber a la interacción Si-O-C que sería el enlace de condensación entre los silanoles reactivos generados por la hidrólisis del THEOS y los -OH del quitosano y la señal más pequeña (~-92 ppm) a silanoles no condensados de la red interconectada de siloxanos O-Si-O-H. Al comparar el espectro de la figura 68 con el de la figura 67 se puede observar que la señal en -92 ppm decrece mientras que la que se encuentra en -110 aumenta, lo que significa que la señal en -92 ppm incluye -H en su estructura, contrario a la señal en -110 ppm.

TH-QUI3-CPMAS13C_290819
THEOS-CHITOSAN CPMAS 13C

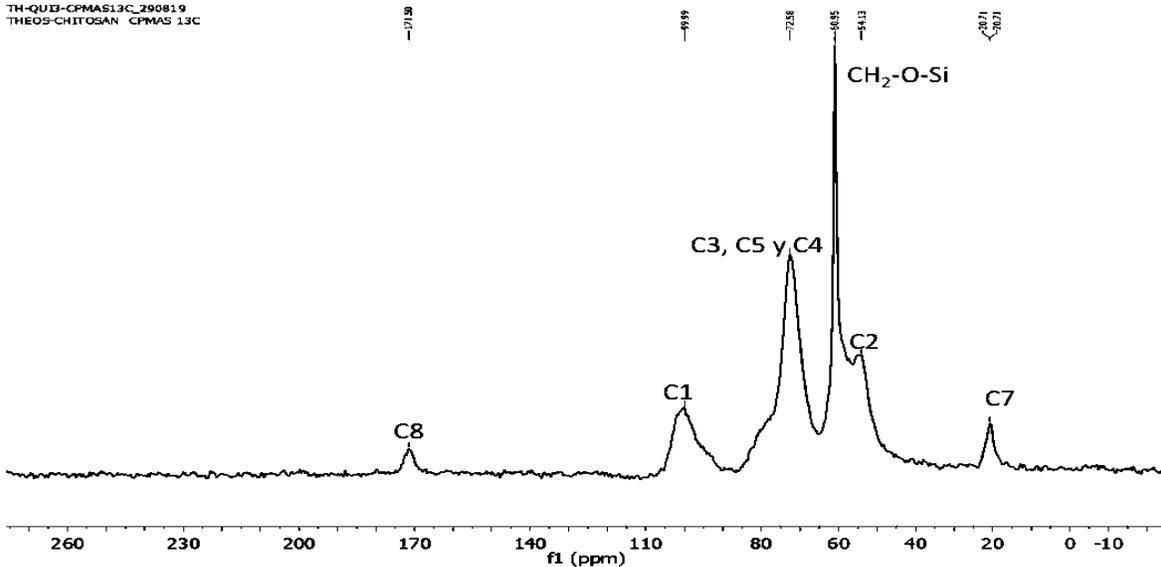


Figura 69. Espectro de RMN CP-MAS de ¹³C en sólido de una película de THEOS-Quitosano

El espectro de RMN de ^{13}C en estado sólido (CPMAS) se muestra en la **figura 69**. A diferencia del espectro del quitosano ya analizado previamente, la señal a 60.95 ppm y que corresponde al C6, se propone como el sitio de interacción silano-quitosano, lo que habrá que corroborar en el estudio específico presentado y discutido más adelante. Los espectros de RMN en estado sólido que corresponden a la caracterización del híbrido MeTHEOS-Quitosano, se ilustran a continuación.

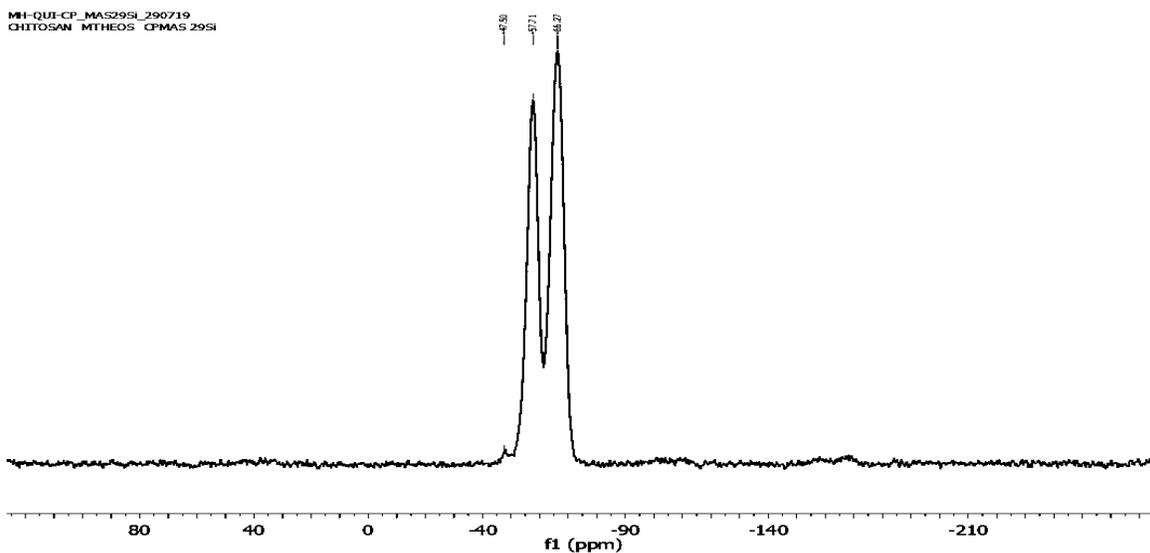


Figura 70. Espectro de sólidos CP-MAS de ^{29}Si de MeTHEOS-Quitosano (Película MeTHEOS-Quitosano (formulación 13))

En la **figura 70** el espectro de RMN de ^{29}Si en sólidos (CP-MAS). Principalmente se observan dos señales intensas en la región de las unidades T características al silano trifuncional (a -66.47 ppm y a -55.71 ppm) y otra pequeña a -47.50 ppm. Se asignan a la red siloxano, al enlace de condensación silano-quitosano y la más pequeña a silanoles sin condensar. La **figura 71** muestra el espectro de RMN de ^{13}C /CPMAS de una película de MeTHEOS-QUI.

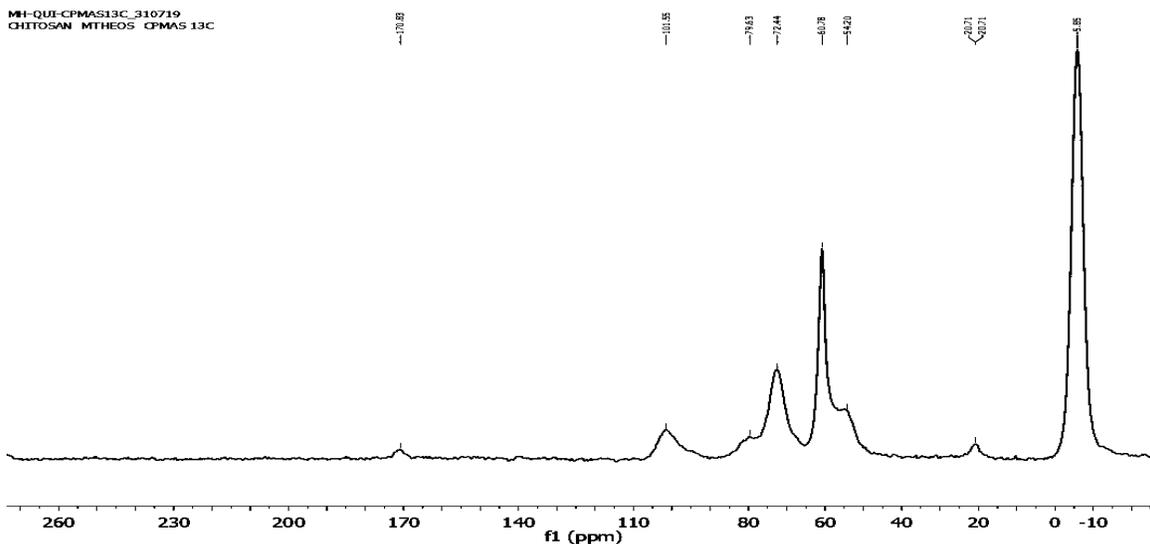


Figura 71. Espectro de RMN CP-MAS de ^{13}C en sólido de una película de MeTHEOS-Quitosano

La señal al desplazamiento químico de -5.8 ppm se asigna al enlace Si-CH₃ y la observada a 60.61 ppm la cual es asignada al enlace silil éter sugerido en principio entre el C6 del quitosano y el MeTHEOS hidrolizado. Las señales restantes corresponden a grupos de la cadena del quitosano.

7.2.1 Estudio de la interacción silano-quitosano

El estudio de la interacción silano-quitosano se considera un aspecto central en esta investigación tomando en consideración la aplicación que se pretende dar como formulaciones consolidante e hidrofugante de materiales pétreos. Será fundamental conocer, a partir de las evidencias presentadas basadas en la caracterización por FTIR y RMN, si el tipo de interacción se basa en una unión covalente como parece sugerirlo sobre todo el espectro de RMN de ¹³C en estado sólido de la película silano-quitosano.

El estudio consta de tres partes: La hidrólisis del THEOS por RMN, el estudio de la interacción a mayor detalle a partir de la RMN de ¹³C en estado sólido. A partir de lo anterior, una propuesta del mecanismo de interacción y finalmente, un estudio más corroborativo por RMN empleando la secuencia de pulsos DOSY.

7.2.1.1 La hidrólisis del THEOS por RMN

La propuesta parte del hecho de que el THEOS al entrar en contacto con el agua del medio en el que se encuentra el quitosano se hidroliza de manera completa, dando lugar a la especie tetrasilanol, reaccionando los silanoles reactivos con el quitosano. Para ello, se realizaron una serie de experimentos de RMN en solución de diferentes núcleos (Figura 72-74). Se partió de la preparación de una solución de aproximadamente 0.30 g de THEOS en agua deuterada (D₂O) con un capilar de hexametildisiloxano para posteriormente obtener los espectros de RMN. En primer término, se realizó un experimento de RMN de ²⁹Si, para obtener el espectro correspondiente y a la vez una deconvolución de dicho espectro. Posteriormente, el espectro de RMN de ¹³C y finalmente el espectro de RMN de ¹H.

El hexametildisiloxano empleado como referencia interna en la obtención de los espectros de ²⁹Si, ¹³C, ¹H, presenta desplazamientos químicos a 6.54 ppm, 2.90 ppm, 0.04ppm respectivamente en D₂O y 6.53 ppm, 1.96 ppm, 0.06ppm respectivamente en DMSO deuterado. [140]

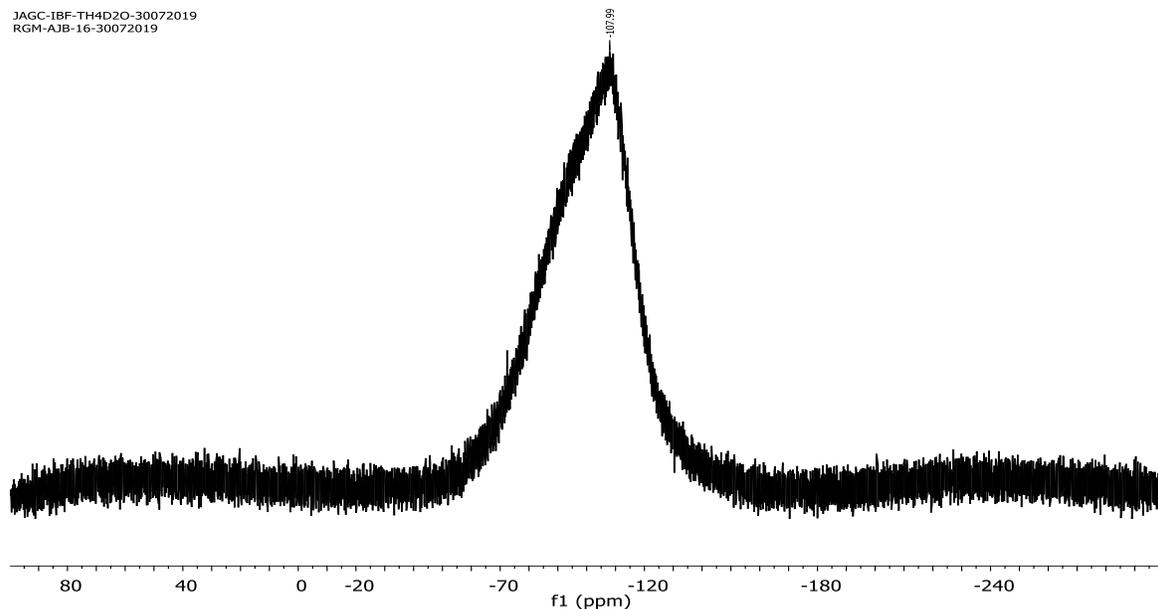


Figura 72. Espectro de RMN de ^{29}Si en solución de THEOS en D_2O

En la **figura 72** se presenta el espectro de RMN de ^{29}Si en solución de THEOS en D_2O . La señal muy poblada a -107.9 ppm se asigna a especies Q asociadas con grupos silanol productos de la hidrólisis completa del THEOS, esto es, silanoles reactivos que pueden reaccionar con el quitosano. En el espectro no hay evidencias de la presencia de THEOS. Es importante señalar, que si bien la señal que muestra el espectro al desplazamiento químico indicado pudiera pensarse que se debe al vidrio del portamuestra, ello se descartó a partir de la deconvolución del espectro obtenido (**Figura 4. Apéndice B**) en la que solo hay una señal integrable.

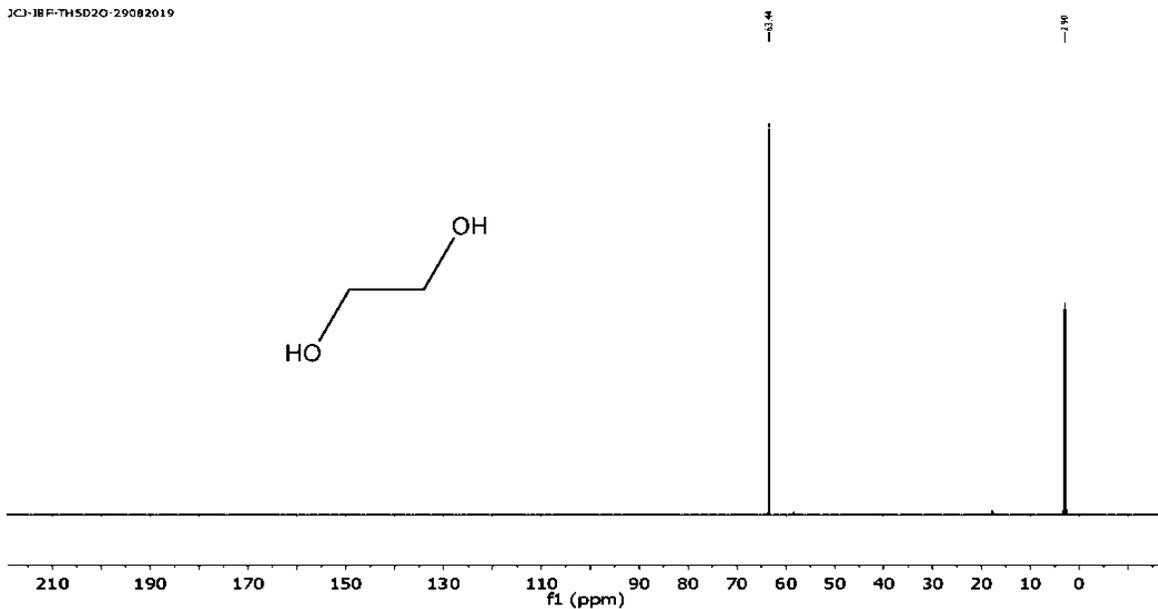


Figura 73. Espectro de RMN de ^{13}C en solución de THEOS en D_2O

La propuesta de que el THEOS se hidroliza completamente en el medio en que se disuelve el quitosano se pudo comprobar al obtener el espectro de RMN de ^{13}C de la misma solución de THEOS en D_2O (Figura 73), en donde sólo se observa una señal a 63.4 ppm, la cual es característica del etilenglicol, el cual queda libre al hidrolizarse el THEOS en el medio. Recordar que la referencia es hexametildisiloxano, cuyo desplazamiento químico es 2.9 ppm.

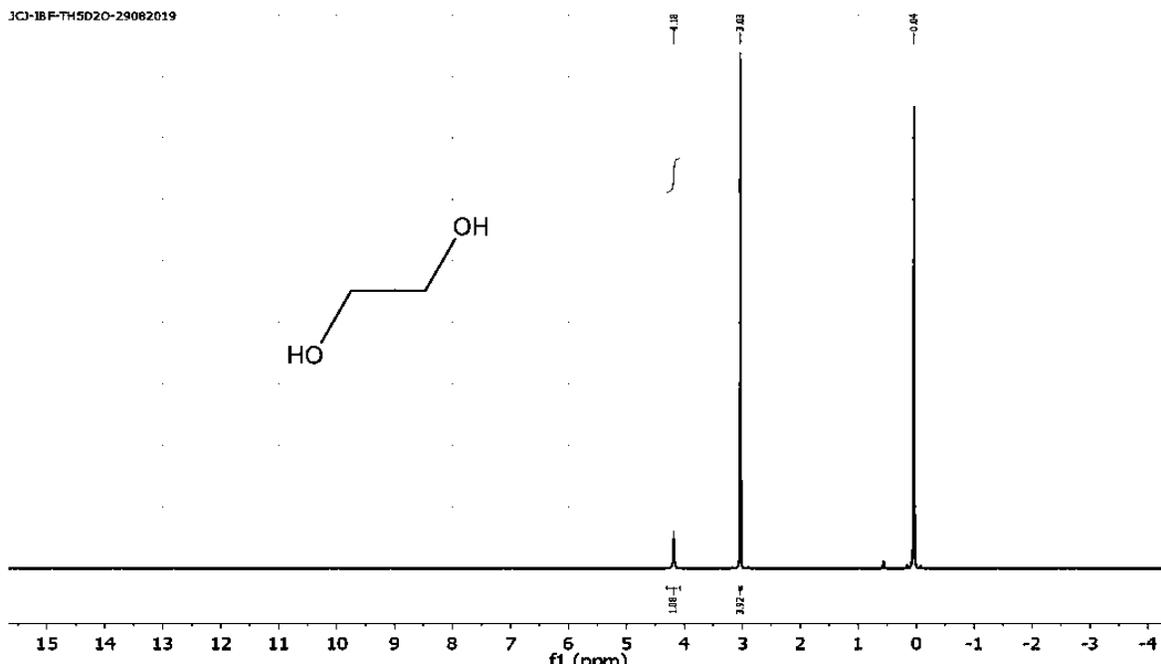


Figura 74. Espectro de RMN de ^1H en solución de THEOS en D_2O

En la figura 74 se observa un espectro de protón del THEOS en D_2O . La señal a 3.03 ppm es característica de los metilenos del etilenglicol y la señal a 4.18 ppm a los hidroxilos terminales del etilenglicol. Lo anterior confirma lo observado en los espectros precedentes referente a la hidrólisis del THEOS para dar lugar a silanoles reactivos y etilenglicol.

7.2.1.2 Estudio de interacción entre silano-quitosano

Con la información previa obtenida, se procedió al estudio de la interacción entre el silano y el quitosano, con el objetivo de corroborar si existe un enlace entre quitosano-silano (híbrido), y para ello se realizó un estudio más detallado basado en el RMN de ^{13}C en estado sólido de película del híbrido THEOS-Quitosano. En primer lugar, a partir del espectro obtenido del quitosano, se realizó una detenida comparación con respecto al obtenido del híbrido (Figura 75). El mismo procedimiento se hizo extensivo al caso del MeTHEOS-quitosano a partir de la obtención del espectro de RMN de ^{13}C en estado sólido correspondiente. (Figura 81).

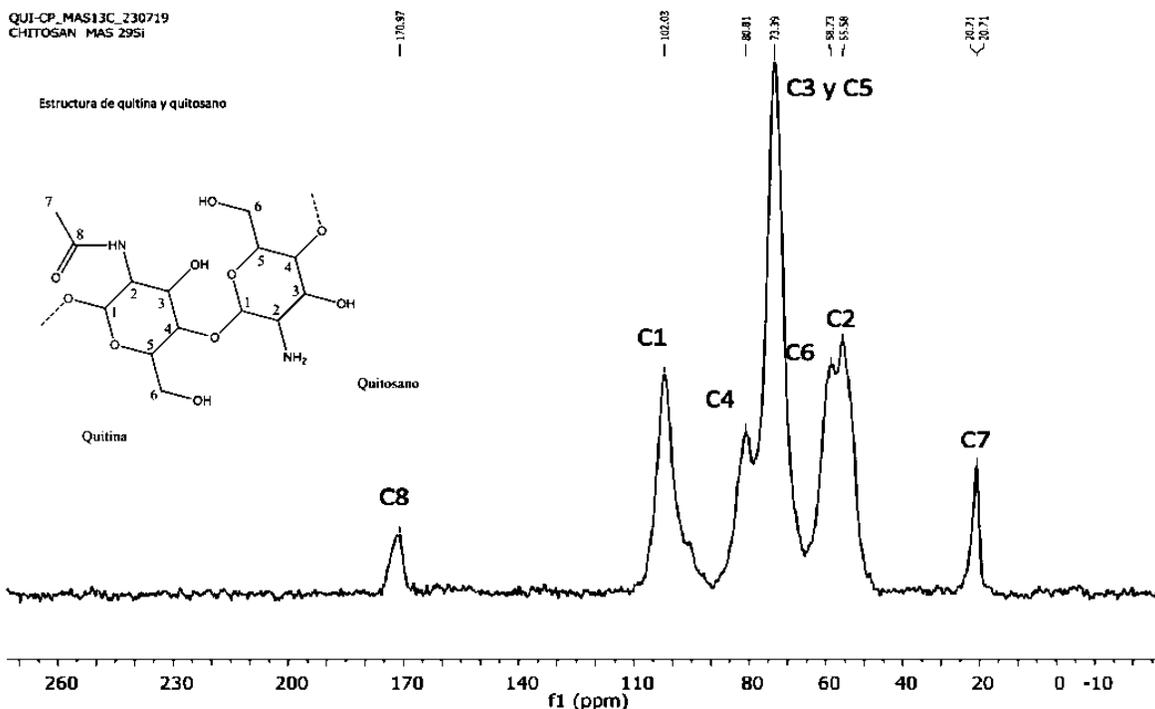


Figura 75. Espectro de RMN de ^{13}C en estado sólido (CP-MAS) del Quitosano

En la **figura 75** se observa el espectro de RMN en estado sólido (CP-MAS) de ^{13}C del quitosano. Si bien se presentó previamente su espectro y asignación de señales, conviene hacerlo nuevamente para fines del mejor seguimiento dado el propósito del estudio. En la estructura del quitosano se muestran los carbonos numerados. La señal que está en 20.71 ppm se asigna al C7 del quitosano (-CH₃); la señal cercana a 171 ppm se refiere al C8 del quitosano (C=O), perteneciendo estos dos átomos de carbono a la quitina aún no desacetilada. La señal a 102 ppm corresponde al C1 del quitosano (-O-C-) mientras que la que se encuentra a casi 81 ppm corresponde al C4 del quitosano (-C-O-) y se refieren a carbonos unidos a oxígeno mediante la formación de enlaces glucosídicos. La señal en 73.39 ppm es la correspondiente a los carbonos C3 y C5 del quitosano (carbonos en orto al enlace glucosídico), mientras que las señales en 59 y 55 ppm corresponden a los carbonos C6 y C2 del quitosano (C-OH y C-NH respectivamente). Los carbonos C2 y C3 son los que sostienen a un -OH terminal, siendo el C6 el más expuesto y el C3 el más impedido estéricamente.

Con el objetivo de ubicar el sitio de condensación que propicie la interacción THEOS-quitosano, se obtuvo el espectro de ^{13}C del híbrido.

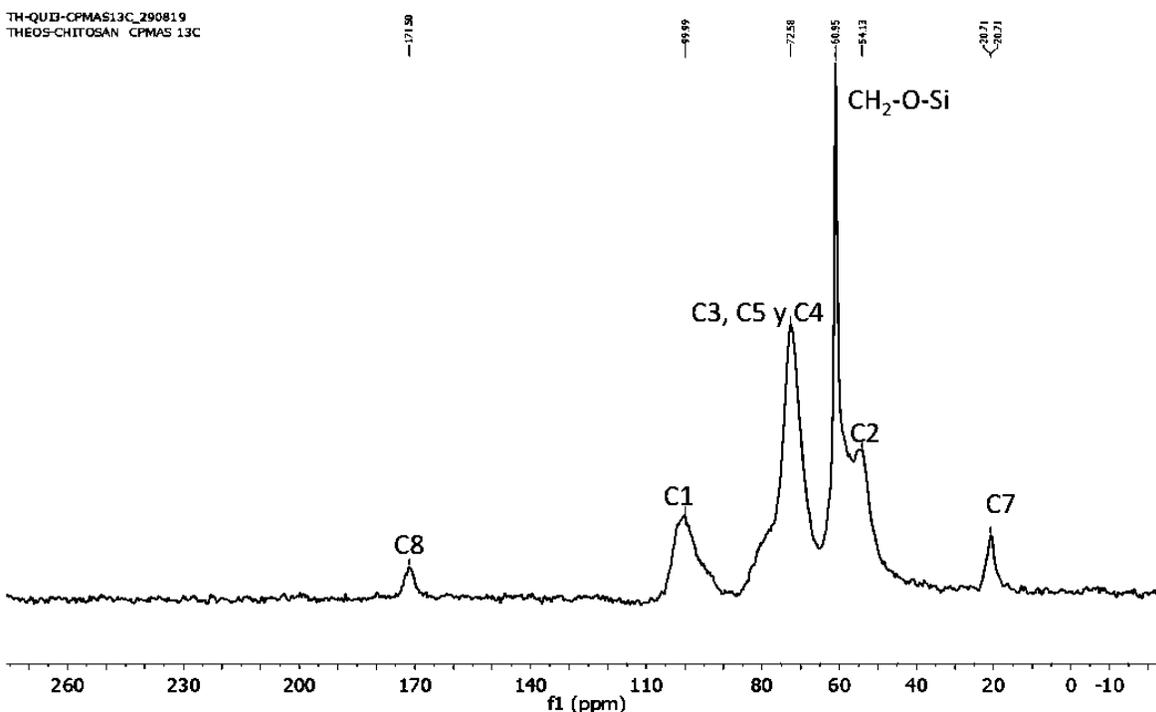


Figura 76. Espectro de RMN de ^{13}C (CP-MAS) en estado sólido de THEOS-Quitosano

En la **figura 76** se observa el espectro de RMN de ^{13}C en estado sólido de THEOS-QUI. En primer término, los carbonos C8, C7, C1, C2 presentan prácticamente el mismo desplazamiento químico o un mínimo desplazamiento respecto al quitosano. Los carbonos C4, C3 y C5 colapsan en una misma señal estableciendo diferencia respecto al espectro de quitosano donde únicamente los carbonos C3 y C5 compartían la señal. Este comportamiento fue también observado aunque en menor medida, por Heux y sus colaboradores [139], indicando que a mayor grado de desacetilación, la señal del C4 se asemeja más a un hombro de la señal intensa que alberga a los carbonos C3 y C5, que a una señal separada de estos. Muy importante de destacar, lo es que en la región de desplazamiento químico donde se presenta la señal del C6 (58.73 ppm), hay una nueva señal aguda e intensa con desplazamiento químico de 60.95 ppm, señal que se propone represente el sitio de condensación entre el silano y el quitosano.

Con el fin de hacer más evidente las diferencias entre los espectros de quitosano y el espectro de THEOS-QUI, en la **figura 77** éstos se empalmaron; el espectro que corresponde al quitosano se encuentra en color azul mientras que el que corresponde a THEOS-QUI se encuentra en color rojo.

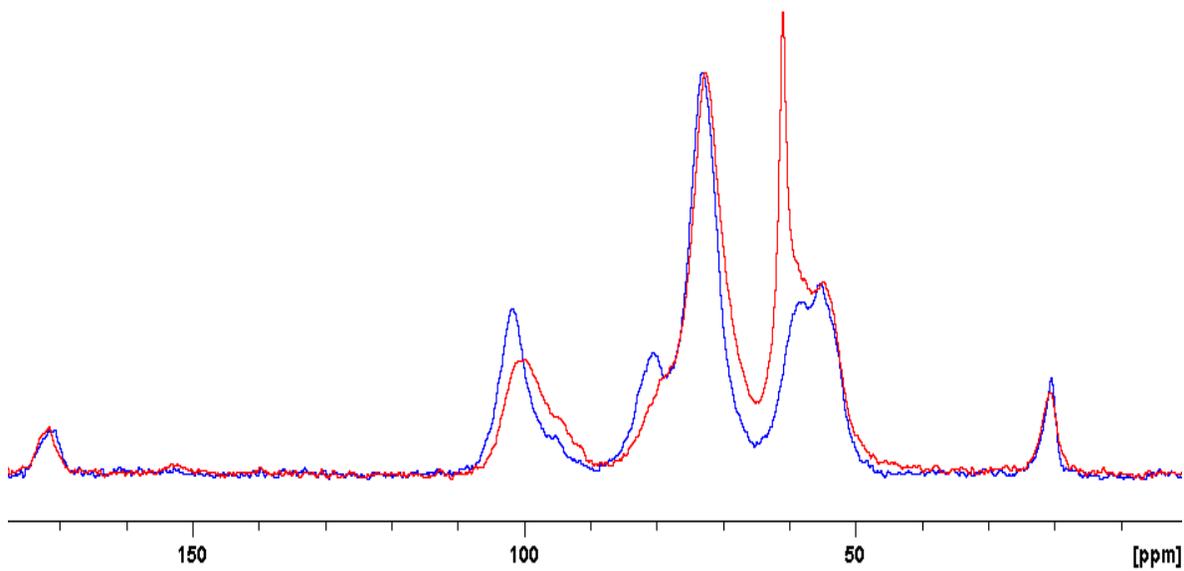


Figura 77. Comparación de espectros de RMN de Sólidos de ^{13}C de THEOS-QUI en rojo y Quitosano en azul

Estableciendo los detalles del empalme de espectros, los carbonos C8 y C7 tienen un ajuste casi perfecto en ambos casos, mientras que los carbonos C2 y C1 difieren en un desplazamiento mínimo de un espectro a otro.

Por otra parte, los carbonos C3 y C5 aparecen en el mismo desplazamiento químico, sin embargo su señal se ha ensanchado y traslapado con la señal de C4 en el espectro de THEOS-QUI con respecto al espectro de quitosano.

El cambio más notorio se encuentra en el carbono C6 el cual en el espectro de THEOS-QUI es la señal más intensa y aguda mientras que en el quitosano es una señal ancha y de intensidad media. Sin embargo, esta señal aguda en 60.95 ppm, se ubica muy cerca a la señal de etilenglicol, que como se ha indicado, queda libre tras la hidrólisis del THEOS con el agua del medio en donde esta disuelto el quitosano (Figura 74).

Con el fin de aclarar lo anterior, se realizaron un par de experimentos más que consistieron en obtener el espectro de RMN de ^{13}C del etilenglicol en acetona-d (Figura 78) y por otro lado, en el otro experimento, se siguió el procedimiento reportado por Schipunov [21] con el fin de obtener el espectro de RMN en estado sólido de ^{13}C de una película del híbrido lavada con etanol y agua para retirar el etilenglicol residual de la película (Figura 79), y que pudiera estar interfiriendo el sitio de condensación o bien contar con la plena seguridad de que no es etilenglicol.

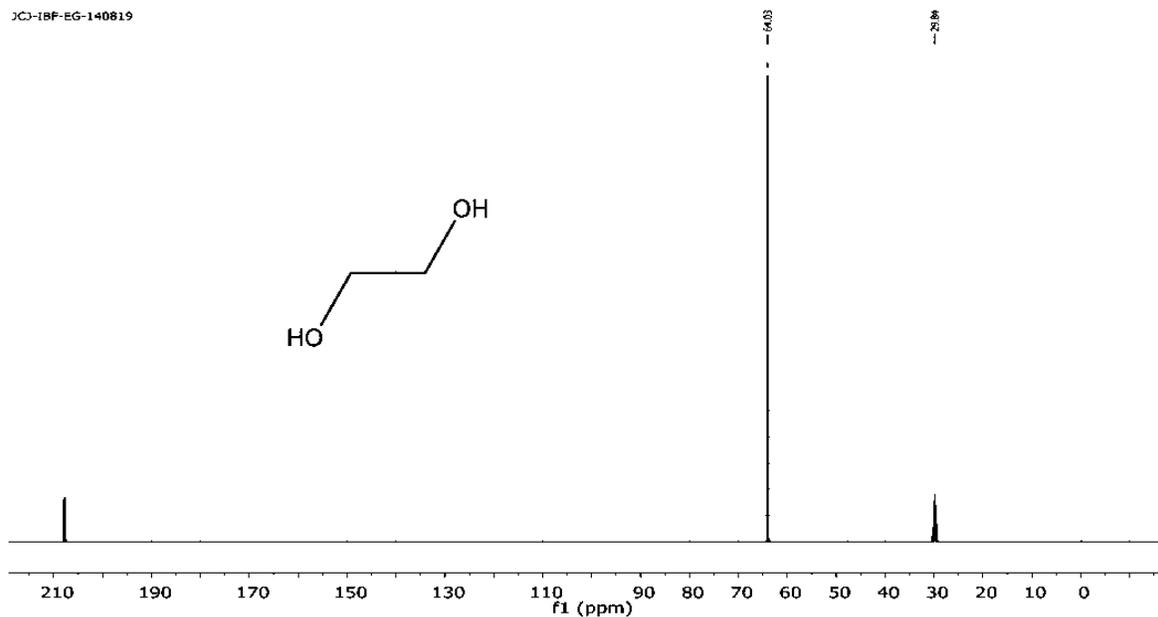


Figura 78. Espectro de RMN de ^{13}C en solución de Etilenglicol en acetona-d.

En la [figura 78](#) se muestra el espectro de RMN de etilenglicol de ^{13}C . La referencia interna es el disolvente (acetona-d, señal a 29.84 y 207.7 ppm). Por lo tanto, la señal a 64.03 ppm es correspondiente al etilenglicol, asignada a los 2 átomos de carbono equivalentes ($-\text{CH}_2$) de la estructura.

Gracias a este espectro se puede observar que existe un desplazamiento en la señal de etilenglicol de al menos 3 ppm, comparado con el espectro de THEOS-QUI, lo que indica ambiente químico diferente al observado en el espectro de THEOS-QUI ([Figura 76](#)) confirmando el sitio de condensación entre el silano y el quitosano.

Una confirmación más de que la señal en RMN de ^{13}C a 60.95 ppm no sea etilenglicol, fue precisamente el otro experimento en el que se lavó la película de acuerdo a lo reportado por Shcipunov, [\[21\]](#) (se lavó dos veces con etanol y una con agua) para eliminar la mayor parte de etilenglicol. Una vez lavada la película, se secó en la estufa a 100 °C por 12 horas, se maceró y se obtuvo el espectro de RMN en estado sólido, el cual es mostrado en la [figura 79](#).

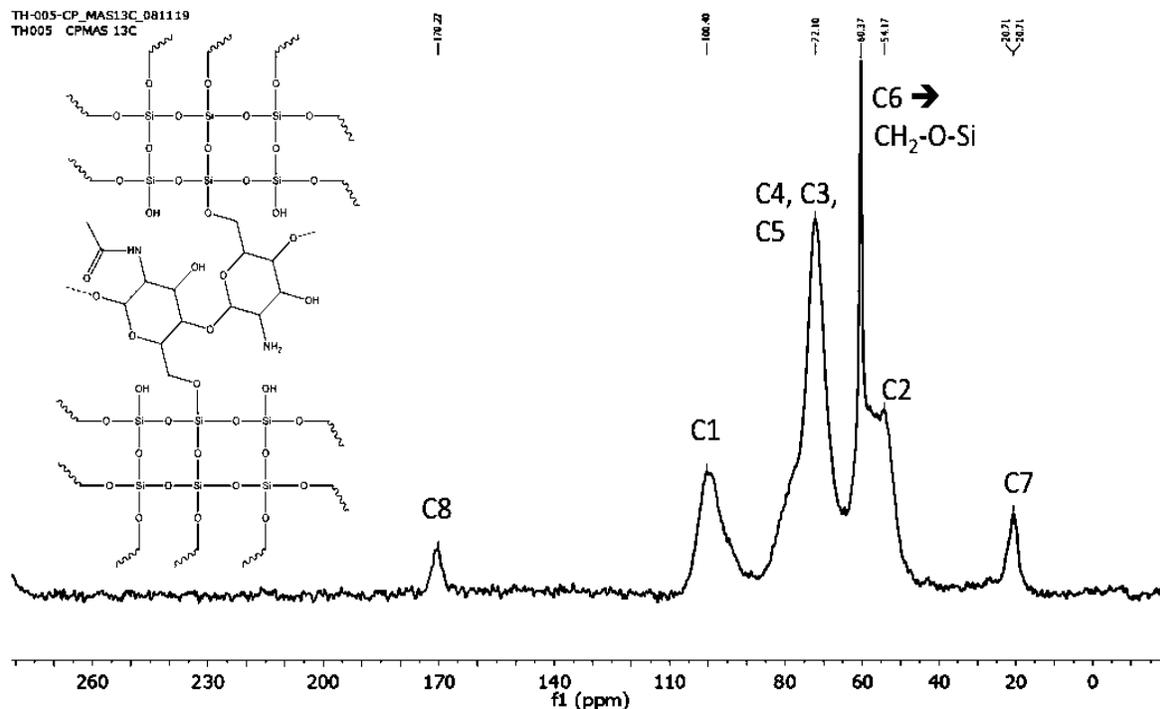


Figura 79. Espectro de RMN de ^{13}C en estado sólido de película de THEOS-QUI lavado

En la **figura 79** se muestra el espectro de RMN de ^{13}C en estado sólido de la película lavada, secada y macerada de THEOS-QUI. En esta figura se observan las mismas señales que para la película sin lavar (**Figura 76**), por lo que se concluyó que la señal no corresponde a etilenglicol y por lo tanto la señal se asigna a la unión entre silano y quitosano, para con ello proponer la estructura molecular que se encuentra en la parte izquierda de la **figura 79**.

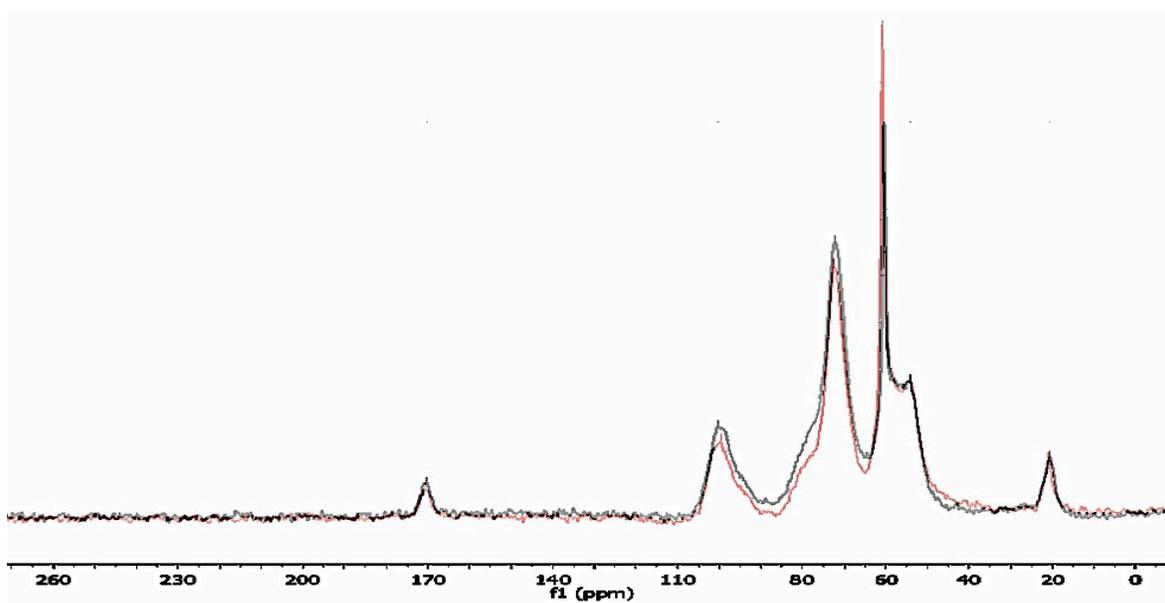


Figura 80. Comparación de espectro de RMN de ^{13}C en estado sólido de THEOS-QUI lavado (negro) y no lavado (rojo)

En la **figura 80** se presenta la comparación entre los espectros de RMN en estado sólido de ^{13}C de la película de THEOS-QUI lavada con etanol y agua en color negro, así como de una película de THEOS-QUI sin lavar en rojo. Como se mencionó con anterioridad, se observan esencialmente las mismas señales para ambos espectros.

El mismo procedimiento se aplicó para el caso de la formulación propuesta como hidrofugante (MeTHEOS-quitosano). Con el fin de abreviar, solamente se presenta el espectro de RMN de ^{13}C en estado sólido de una película donde se reproduce el sitio de condensación que lo deducido en el sistema THEOS-quitosano). En la **figura 81** se muestra el espectro de RMN de sólidos de la película lavada con etanol y agua. En esta figura de manera similar que en el espectro de la **figura 79** se observa una señal en 60.78 ppm la cual se asigna a la unión covalente entre silano y quitosano (-C-O-Si-), para con ello proponer la estructura molecular que se presenta en el mismo espectro.

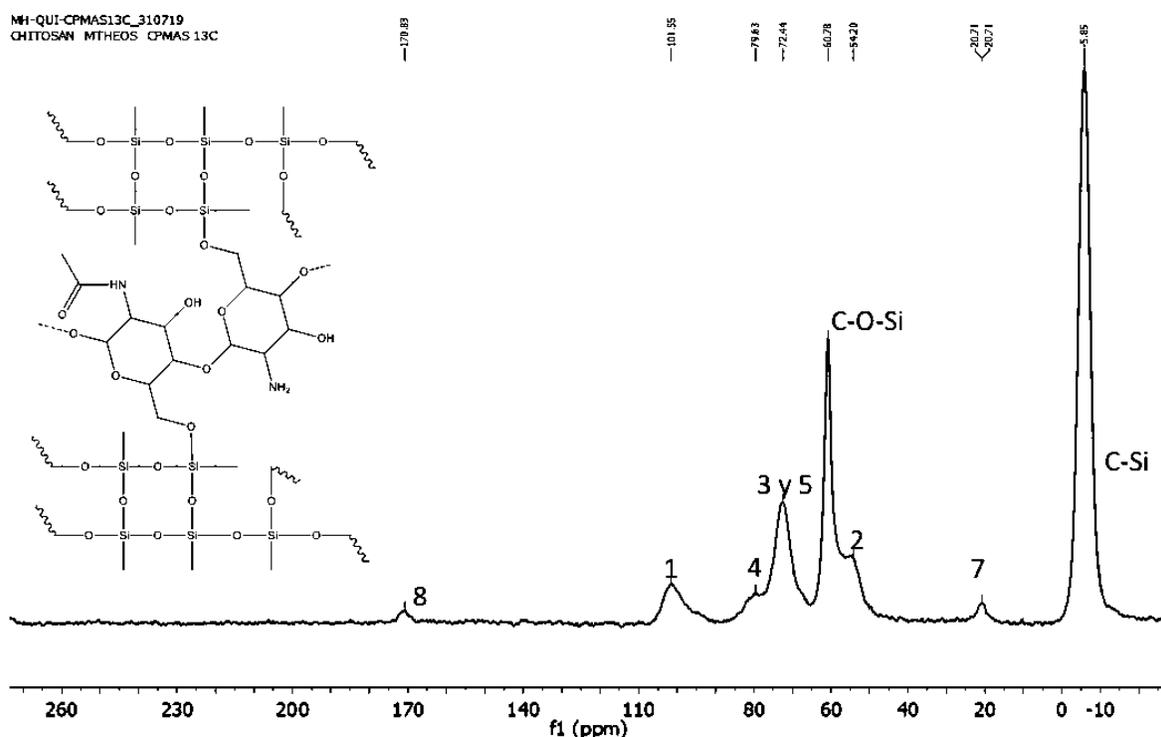


Figura 81. Espectro de RMN de ^{13}C en estado sólido de película de MeTHEOS-QUI lavado

7.2.3 Mecanismo de reacción entre quitosano y silano

Con la información recopilada en el estudio de interacción entre silano y quitosano se logró proponer un mecanismo de interacción entre el THEOS y el quitosano (**Figura 82-84**). Se sugiere que el mecanismo conste de 3 pasos: la hidrólisis del silano, la condensación de quitosano con los silanoles reactivos y la formación de la red siloxano.

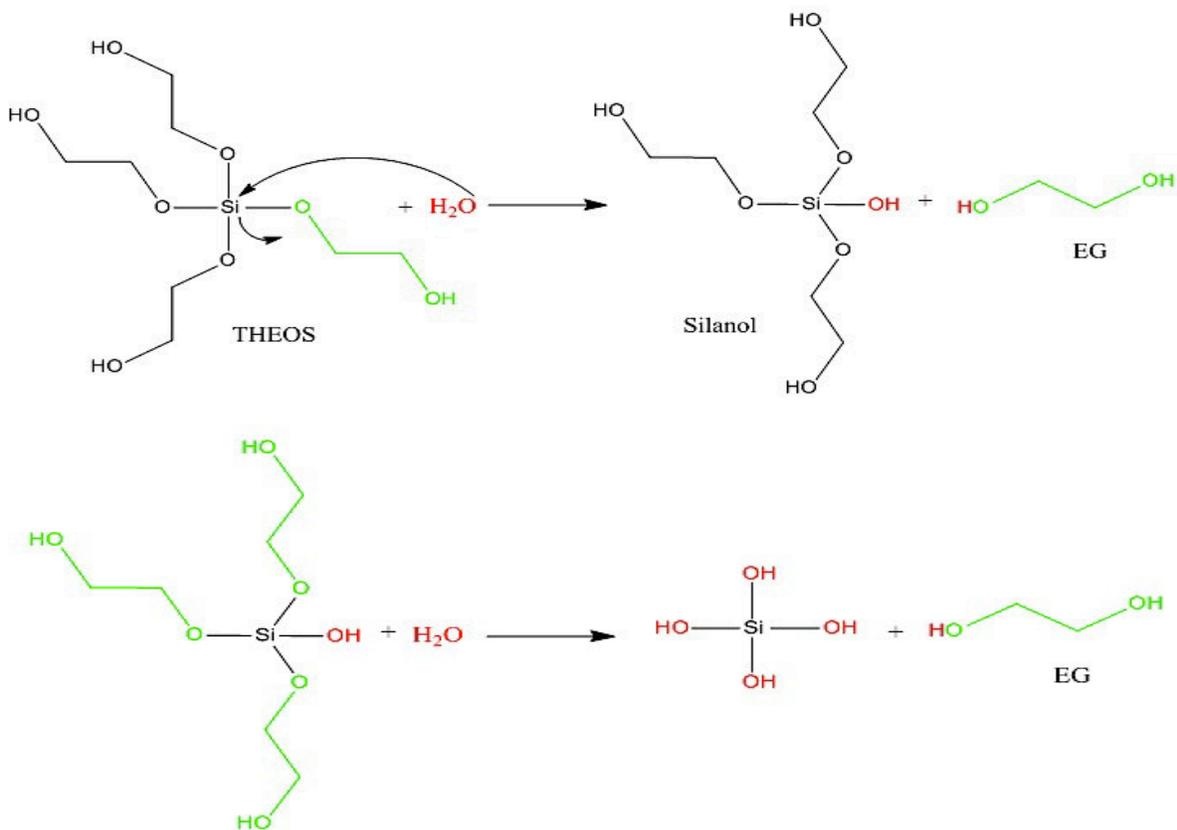


Figura 82. Primer paso del Mecanismo de Interacción entre THEOS-QUI: Hidrólisis del Silano

En el primer paso del mecanismo de interacción entre THEOS y quitosano (Figura 82) sucede la hidrólisis del silano, en donde el agua del medio en el que está disuelto el quitosano reacciona inmediatamente con el silano para así formar el ácido ortosilícico o bien silanoles reactivos Si(OH)₄ los cuales quedarán libres para reaccionar con el quitosano.

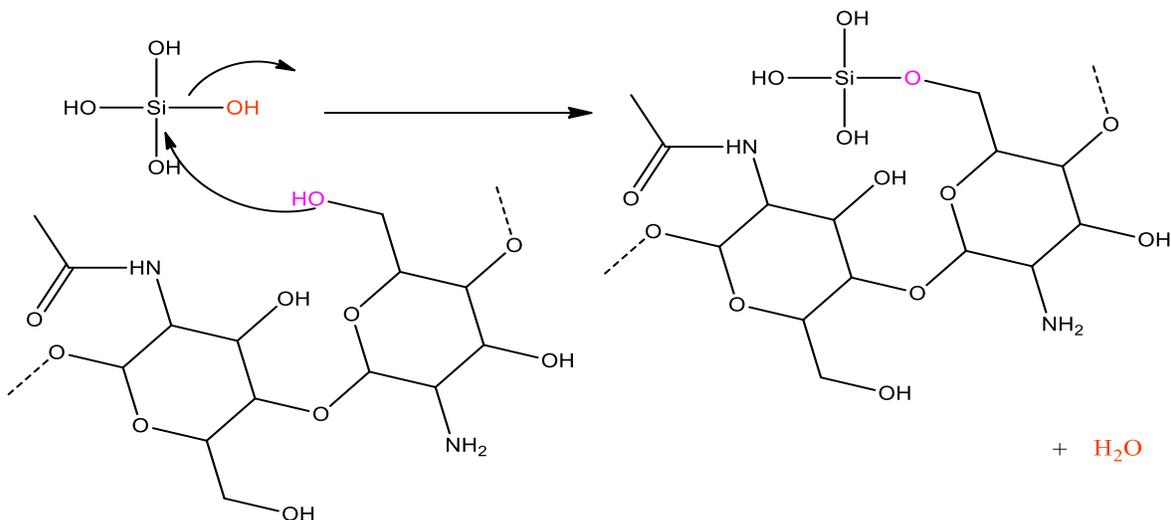


Figura 83. Segundo paso del Mecanismo de Interacción entre THEOS-QUI: Condensación de quitosano con el ácido ortosilícico

En el segundo paso del mecanismo de interacción entre THEOS y quitosano (Figura 83), sucede la condensación del ácido ortosilícico (silanoles reactivos) con el quitosano. En este paso, los silanoles reactivos procedentes de la etapa de hidrólisis del silano, reaccionan con el quitosano, efectuándose la condensación en el hidroxilo que se encuentra unido al carbono C6 del quitosano. Al finalizar este paso, se obtiene el híbrido THEOS-QUI y agua.

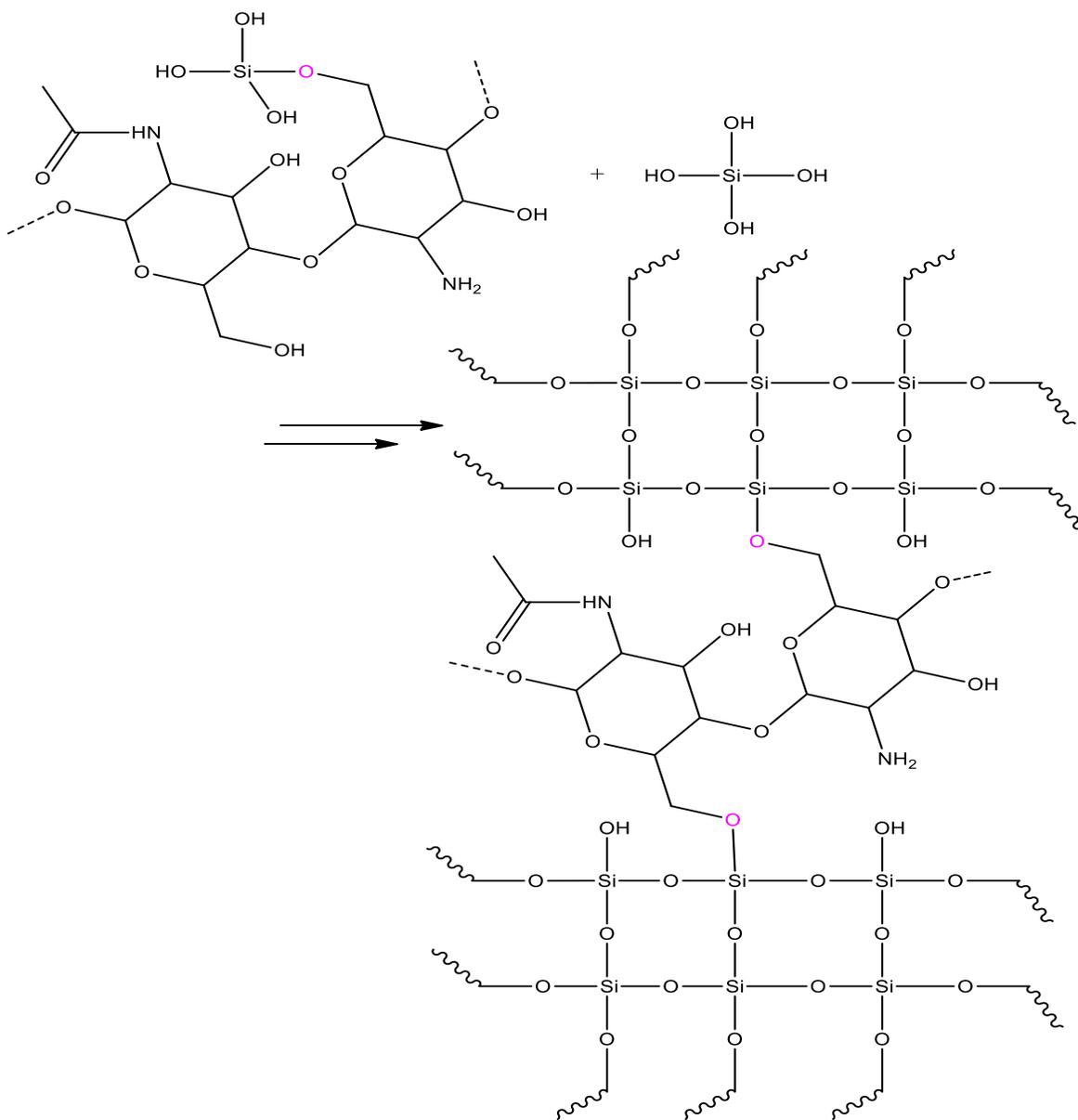


Figura 84. Tercer paso del Mecanismo de Interacción entre THEOS-QUI: Formación de la red siloxano

En el tercer paso del mecanismo de interacción entre THEOS y quitosano (Figura 84) tiene lugar la formación y extensión de la red siloxano. Una vez formado el híbrido THEOS-QUI se da la extensión de la red siloxano, al irse agregando silanoles reactivos. Una propuesta similar se hace para el caso del MeTHEOS-QUI.

7.2.4 Experimento DOSY

Como se mencionó anteriormente el experimento de Espectroscopia de Difusión Ordenada (DOSY, por sus siglas en inglés) es uno de los experimentos centrales en este trabajo pues permitirá corroborar con certeza el mecanismo propuesto.

Para ello se prepararon dos muestras que incluían cada una 0.25 g de THEOS y 0.01g de Quitosano, 1.5 mL de agua deuterada (D_2O) y 5 microlitros de ácido acético deuterado (CD_3CO_2D), todo esto fue agitado magnéticamente. La primera muestra se realizó a temperatura ambiente mientras que la segunda llevó un proceso de calentamiento a 50 °C para retrasar el proceso de gelificación.

Se tomó una RMN-DOSY de protón cada 25 minutos durante un tiempo total de 125 minutos; algunos espectros de protón obtenidos de esta experimentación se observan en las [figura 85-89](#), mientras que el experimento DOSY como tal se muestra de la [figura 90 a 94](#).

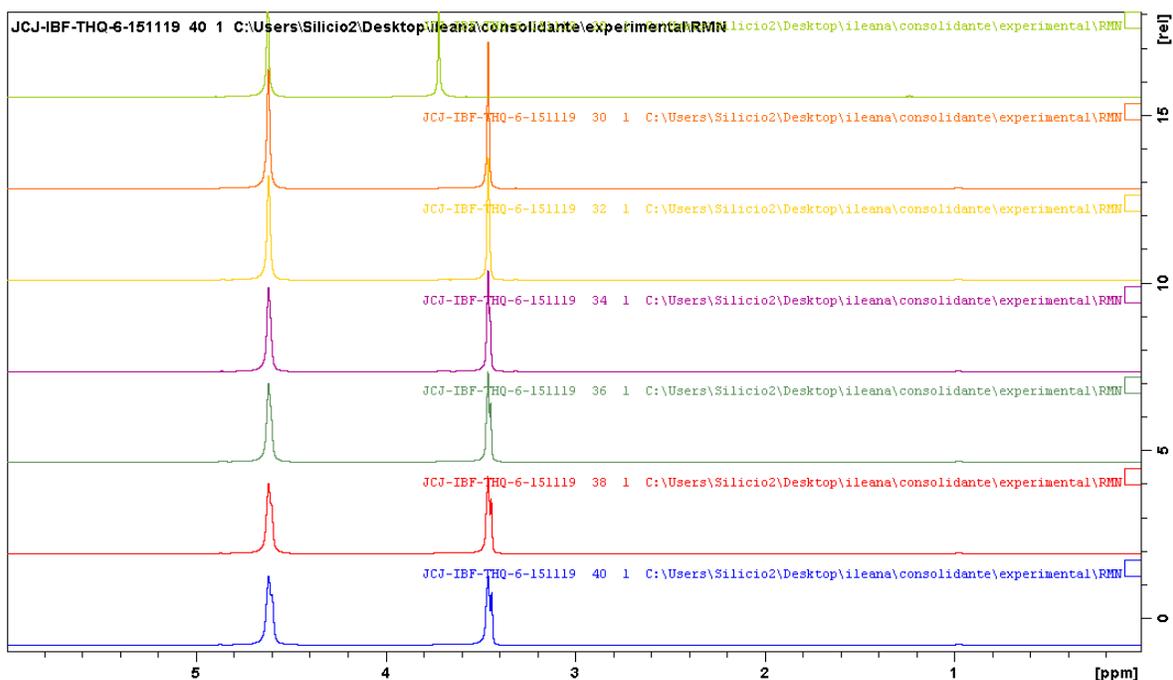


Figura 85. Comparación de espectros de protón obtenidos cada 25 minutos de THEOS-QUI

En la [figura 85](#) se observan todos los espectros de RMN de protón para la muestra THEOS-QUI obtenidos cada 25 minutos. El espectro superior (verde limón) corresponde a la muestra a 25 °C en tiempo cero (inicio de reacción). Los demás espectros corresponden a la misma muestra (THEOS-QUI) pero a 50 °C y con los siguientes tiempos de reacción: tiempo t_0 (inicio de reacción color naranja), t_1 a 25 minutos de inicio de reacción (en amarillo), t_2 a 50 minutos de reacción (en morado), t_3 a 75 minutos de reacción (en verde bandera), t_4 a 100 minutos de reacción (en rojo), y finalmente se observa el espectro a t_5 (125 minutos de reacción en azul). Esta figura muestra el efecto de la temperatura sobre la muestra THEOS-QUI pues se observa claramente un

desplazamiento químico de 0.2 ppm cuando la muestra se encuentra a 25 °C (señal a 3.7 ppm espectro verde limón) y cuando se analiza a 50 °C (señal a 3.5 ppm espectro naranja). Además, se puede observar que para las muestras analizadas a 50 °C conforme se va incrementando el tiempo se forma un ligero hombro en la señal a 3.5 ppm y al mismo tiempo la señal a 4.6 ppm, que corresponde al desplazamiento químico del agua, disminuye su intensidad. Esto puede deberse a que existe una interacción entre el THEOS y el agua que conlleva a la polimerización del material “in situ”.

Es importante mencionar que todas las señales de los espectros de la **Figura 85** fueron identificadas y los protones corresponden al quitosano como tal, según Pereira y sus colaboradores [141] reportaron que la señal cercana a 2.0 ppm corresponde a los protones del C7 (grupo metilo de quitina parcialmente desacetilada), la señal a 3.0 ppm es asociada al protón en C2 (HC-NH-) mientras que las señales encontradas entre 3.3 a 4.0 ppm corresponden a los protones del C3, C4, y C5, el protón del C1 se encuentra a 4.9 ppm y el correspondiente al agua en 4.5 ppm. En este caso se propone que la señal a 0.97 ppm pertenece a los protones del C6 en donde ocurre la condensación THEOS-quitosano. Para llevar a cabo un análisis más detallado de estos espectros se realizaron acercamientos a las señales de interés.

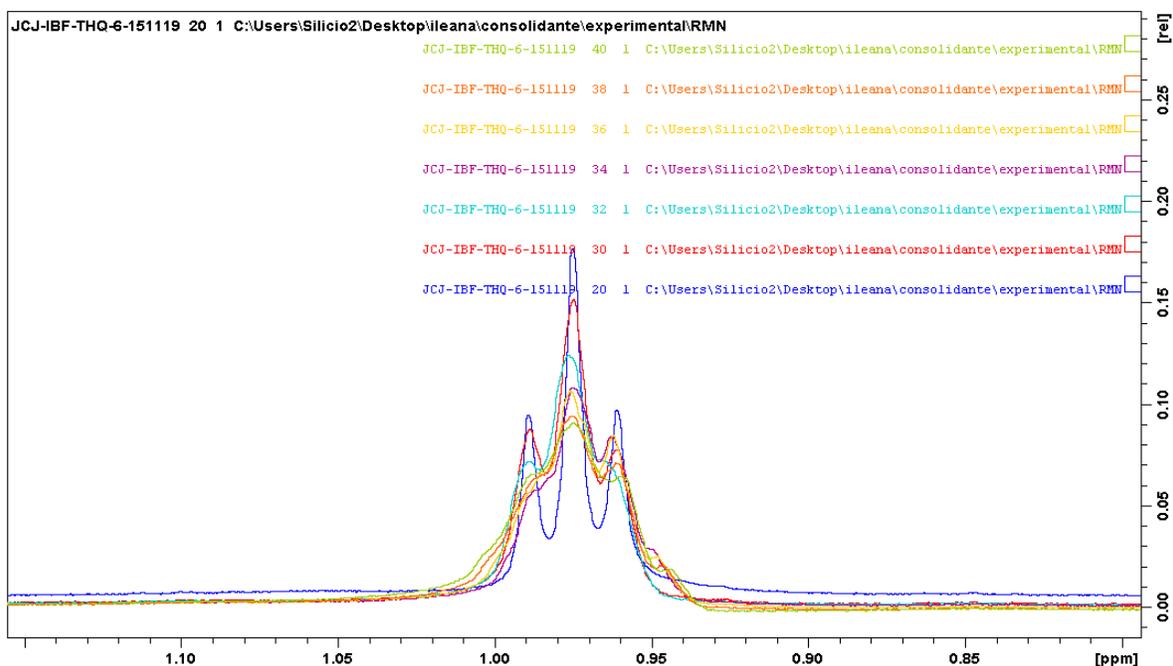


Figura 86. Comparación de espectros de protón obtenidos cada 25 minutos de THEOS-QUI, acercamiento a señal en 0.97 ppm

En la **figura 86** se observan todos los espectros de protón obtenidos cada 25 minutos de la muestra THEOS-QUI, con un acercamiento en la señal a 0.97 ppm. Para este caso en particular las etiquetas de cada espectro es la siguiente: En color azul rey se observa el espectro de RMN de protón a un tiempo t_0 a 25 °C. Los demás espectros corresponden a la misma muestra (THEOS-QUI) pero a 50 °C y con los siguientes tiempos de reacción: tiempo t_0 (en rojo), el espectro a un

tiempo t_1 se muestra en color azul cian, en morado se observa el espectro de RMN de protón a t_2 , en amarillo se denota el espectro a un tiempo t_3 , en naranja se muestra el espectro a t_4 , y finalmente en verde limón se observa el espectro a t_5 .

Es importante recordar que dentro de la región analizada en la **Figura 86** se encuentran los protones del C6 del híbrido THEOS-QUI, por lo que justificamos es correcta la propuesta del mecanismo ya que existen cambios en esta región, con respecto a un espectro RMN de protón de quitosano típico, en donde según Pereira y colaboradores los protones del C6 se encuentran contenidos en las señales que van de las 3.3 a las 4.0 ppm.

Se puede observar claramente que en ambos espectros, azul rey (t_0 a 25 °C) y rojo (t_0 a 50°C), la señal es un triplete bien definido, sin embargo, a partir de un tiempo t_2 (espectro en morado) se observa el ensanchamiento de esta señal y a medida que se incrementa el tiempo la señal pierde tanto la intensidad como su forma, dejando de ser un triplete y convirtiéndose en señales poco definidas. Este cambio es asociado a la masiva unión de THEOS-quitosano y al rápido proceso de gelificación que esta ocurriendo dentro del tubo de resonancia conforme avanza el tiempo de análisis.

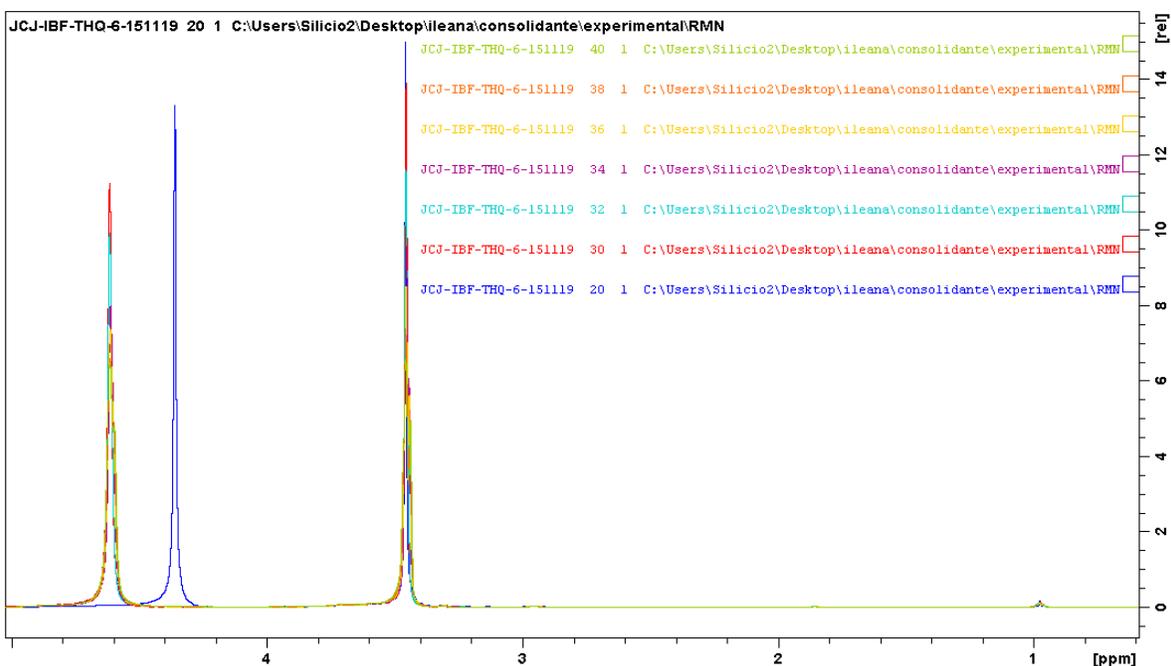


Figura 87. Comparación de espectros de protón obtenidos cada 25 minutos de THEOS-QUI, señales entre 0 y 5 ppm

Otra señal importante de analizar es la que se presenta a 4.6 ppm y que, como se mencionó anteriormente, corresponde al agua utilizada como disolvente para el análisis. Sin embargo, todo parece indicar que también participa en la reacción favoreciendo la polimerización del material “*in situ*”. La **Figura 87** muestra un desplazamiento químico de la señal del agua para un tiempo t_0 en 4.4 ppm y conforme se va incrementando el tiempo de análisis la señal del agua se desplaza a 4.6

ppm y comienza a disminuir su intensidad. Esto puede ser indicativo de que el agua está interactuando en el proceso de gelificación del THEOS-QUI y lo hace de manera rápida.

Para corroborar lo arriba planteado se procedió a realizar los experimentos DOSY. En este caso se usaron únicamente los experimentos a 50 °C ya que se obtenían dispersiones finas mientras que con el experimento a 25 °C se obtenían señales anchas y muy grandes, esto debido a que la muestra comenzaba a gelificar rápidamente a esta temperatura mientras que a 50 °C se logró retener este proceso de una manera más controlada. Los valores de los coeficientes de difusión se darán en m^2/s .

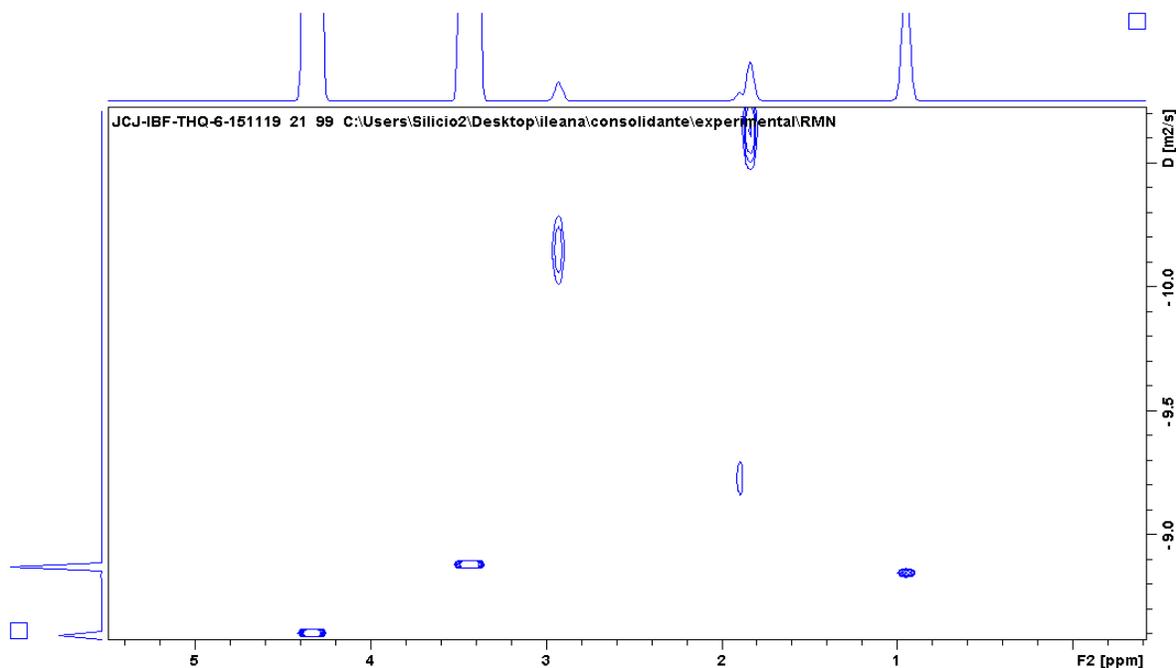


Figura 88. Experimento DOSY de THEOS-QUI a t_0 (0 minutos)

En la **figura 88** se muestra el espectro del experimento DOSY a un tiempo t_0 (inicio de reacción), en donde se pueden observar 5 coeficientes de difusión. Para la señal en 4.7 ppm correspondiente a los protones de agua el coeficiente de difusión es 2.43×10^{-9} , para la señal que se encuentra en 3.8 ppm correspondiente a los protones de los carbonos C3-C5 del quitosano el coeficiente de difusión es 1.27×10^{-9} , para la señal que esta en 3.3 ppm el coeficiente de difusión es de 6.54×10^{-11} , para la señal pequeña que se encuentra en 2.3 ppm el coeficiente de difusión es de 5.50×10^{-10} mientras que para la señal a 2.2 ppm el coeficiente de difusión es de 2.09×10^{-11} , por último para la señal encontrada en 1.3 ppm, que es correspondiente a los protones en el carbono en donde se lleva a cabo la condensación del quitosano con el silano, el coeficiente de difusión es de 1.36×10^{-9} . Es importante tomar en cuenta que aquellas señales que presentan un valor del coeficiente de difusión igual o cercano corresponden a una misma especie enlazada químicamente mientras que para valores diferentes se asocia a una mezcla de especies. En este sentido, las señales a 1.3 ppm y

a 3.8 ppm tienen un coeficiente de difusión muy cercano de 1.36×10^{-9} y 1.27×10^{-9} , respectivamente por lo que corresponden a una misma especie química, corroborando que el material que se está polimerizando es un híbrido THEOS-quitosano y no una mezcla de estos dos componentes.

La señal a 4.7 ppm nos da indicio del agua en la reacción, se debe recordar que el agua es una molécula pequeña por lo cual debe presentar un coeficiente de difusión grande como era de esperarse, en específico el valor obtenido fue de 2.43×10^{-9} . En este punto de la reacción se puede observar que el valor del coeficiente de difusión de la señal del agua (4.7 ppm) es diferente al de las señales en 1.3 y 3.8 ppm, lo que indica que el agua en un principio (a tiempo t_0) no interacciona en el proceso de gelificación sino solo provoca la hidrólisis del THEOS, produciendo silanoles reactivos los cuales posteriormente se condensan con el quitosano.

En este punto de la reacción, no todos los componentes han reaccionado al 100%, por lo que se asigna a los coeficientes de difusión altos a las moléculas preliminares de nuestro híbrido polimerizado.

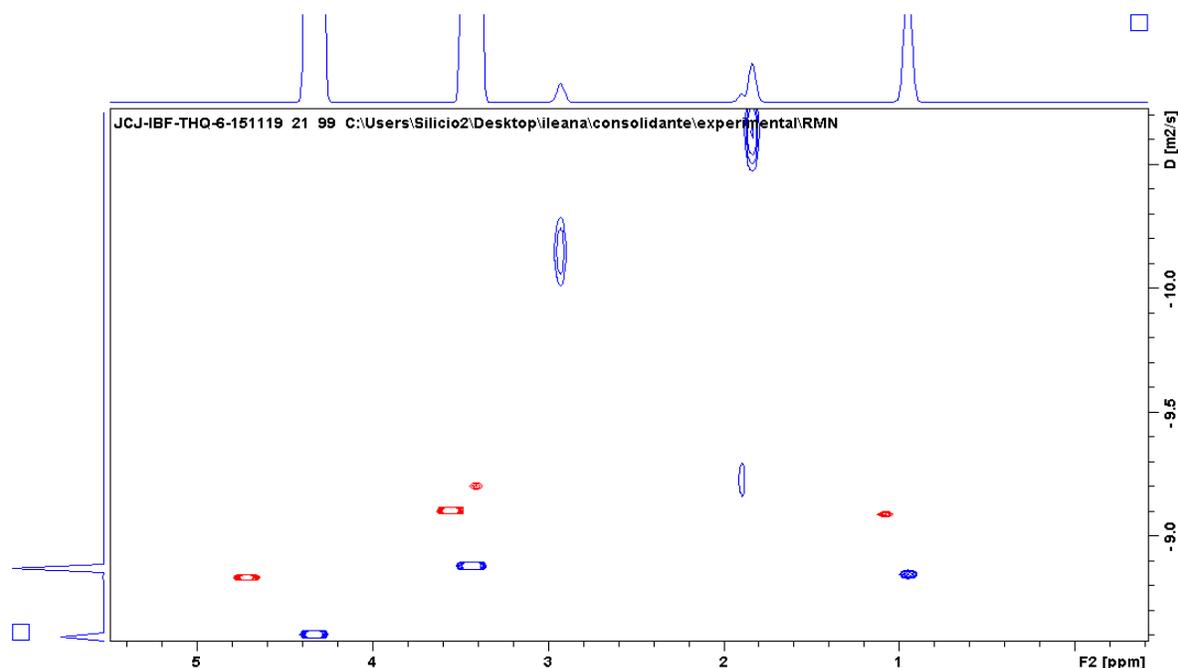


Figura 89. Experimento DOSY de THEOS-QUI a t_1 (25 minutos)

En la Figura 89 se muestra el experimento DOSY a un tiempo $t_1 = 25$ min (en color rojo) y a t_0 (en color azul).

En el espectro se puede observar un ligero corrimiento de señal de 3.8 ppm a 3.5 ppm que corresponde a los protones de la estructura del quitosano en donde el valor del coeficiente de difusión disminuyó en al menos 10 unidades, de 1.27×10^{-9} a 7.44×10^{-10} , sin embargo este valor

sigue siendo muy similar al que se obtiene de la señal en 1.07 ppm el cual es de 7.73×10^{-10} lo que sigue en concordancia con la formación del híbrido THEOS-quitosano. Por otra parte, es importante hacer notar que la señal a 4.7 ppm que se asocia al agua de la reacción presenta un valor en el coeficiente de difusión de 1.43×10^{-9} , el cual es muy similar a los valores obtenidos para las señales correspondientes a la unión THEOS-quitosano (1.3 y 3.8 ppm) a un tiempo t_0 (inicio de reacción). Esto sin duda corrobora que al tiempo $t_1 = 25$ minutos el agua presente continúa con el proceso de hidrólisis-condensación entre THEOS-quitosano y comienza a interactuar en el proceso de gelificación del híbrido formado.

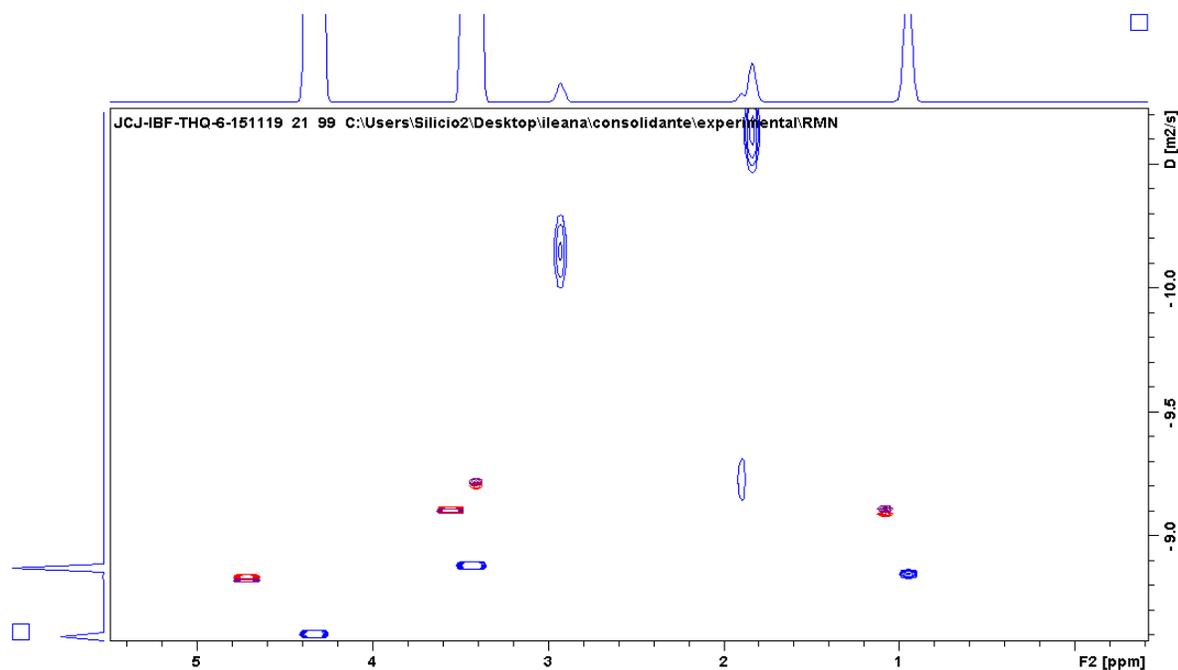


Figura 90. Experimento DOSY de THEOS-QUI a t_2 (50 minutos)

En la **Figura 90** se muestra el experimento DOSY a un tiempo $t_2 = 50$ min (en color morado), en color rojo a $t_1 = 25$ min, y en color azul el que corresponde a t_0 .

En esta figura se puede observar que los valores de los coeficientes de difusión a t_2 son muy similares a los observados en el tiempo $t_1 = 25$ min (**Tabla 3**). Por otra parte, el valor del coeficiente de difusión del agua disminuye junto con el valor de las demás señales, siendo ésta disminución progresiva, es decir, a mayor tiempo de reacción, mayor disminución del coeficiente de difusión, por lo tanto se tienen en la muestra moléculas mas grandes, lo que implica un crecimiento en la formación de la red de siloxanos.

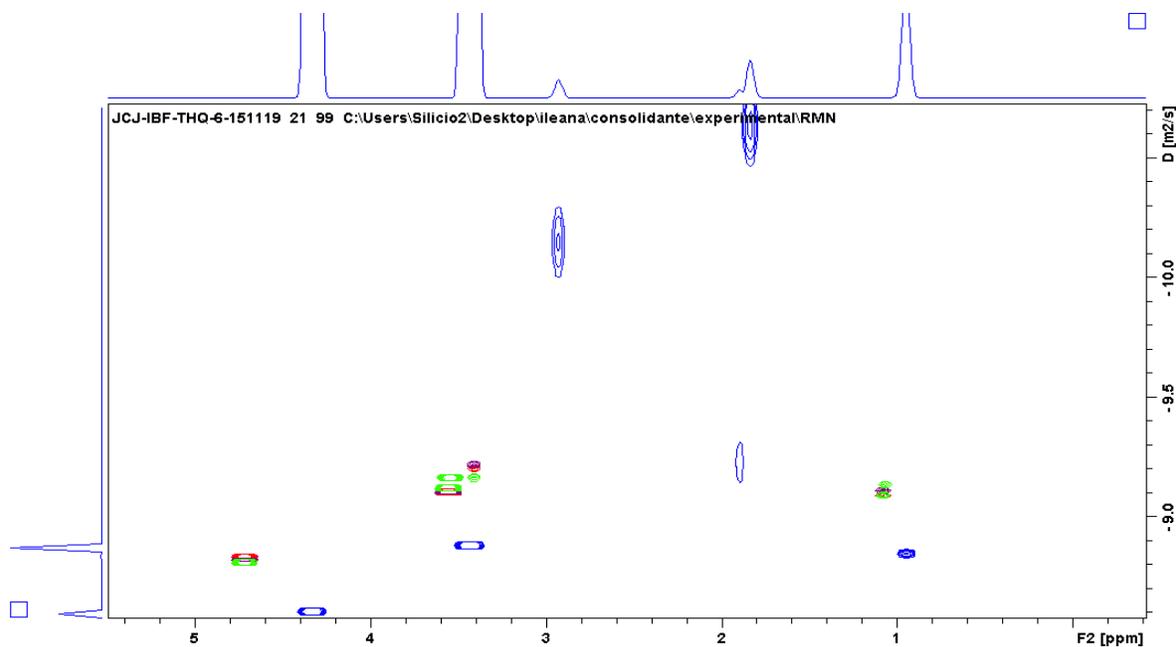


Figura 91. Experimento DOSY de THEOS-QUI a t_3 (75 minutos)

En la **Figura 91** se muestra el experimento DOSY a un tiempo $t_3 = 75$ min (en color verde), t_2 en morado, t_1 en color rojo y t_0 en color azul. Se puede observar que los coeficientes de difusión aumentaron ligeramente con respecto al tiempo t_2 , a excepción de la señal en 3.4 ppm en donde aumentó el valor del coeficiente de difusión acercándose más a los valores de las señales pertenecientes al híbrido THEOS-quitosano (**Tabla 3**), las señales a 3.5 ppm y 1.1 ppm. Por otro lado, el valor del coeficiente de difusión del agua permanece constante, lo que hace pensar que el proceso de gelificación continúa de manera normal.

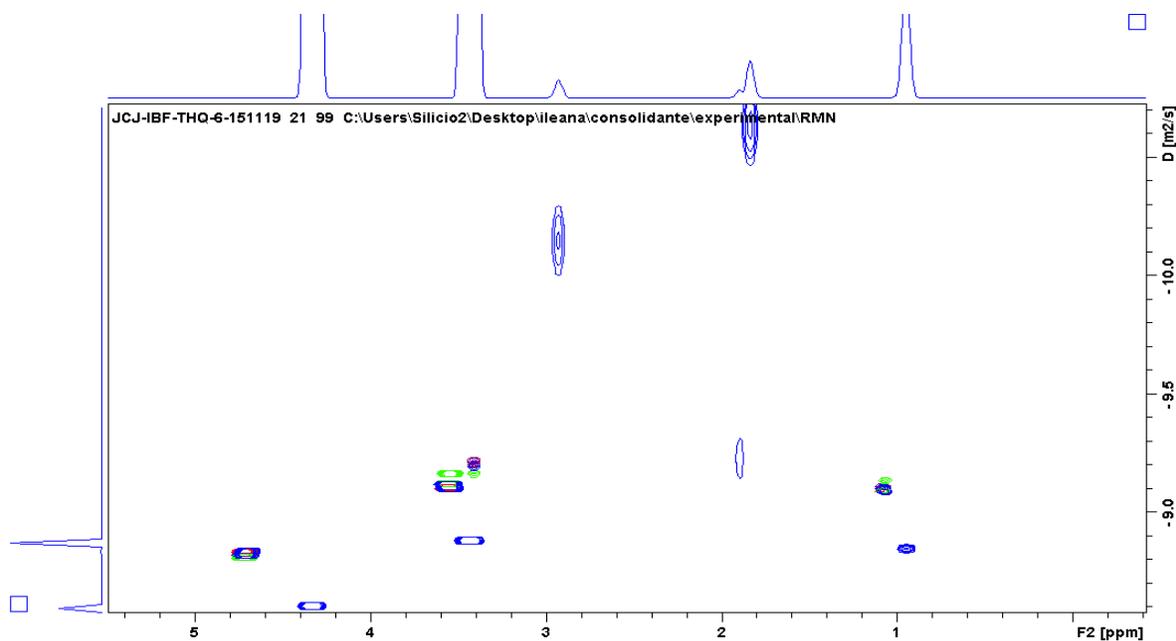


Figura 92. Experimento DOSY de THEOS-QUI a t_4 (100 minutos)

En la **Figura 92** se observan todos los experimentos DOSY obtenidos cada 25 minutos de la muestra THEOS-QUI desde un tiempo t_0 hasta un tiempo $t_4 = 100$ min (en color azul más intenso). Se puede decir que la DOSY a t_4 es muy similar a sus precedentes, aunque casi en todos los casos se puede denotar una ligera disminución en los valores del coeficiente de difusión al compararlo con el experimento DOSY a t_3 (**Tabla 3**), esto es de esperarse pues conforme se va formando el gel, el tamaño de las moléculas incrementa y los valores de los coeficientes tienden a disminuir.

De manera general se puede concluir que a través de los experimentos DOSY fue posible corroborar la unión del enlace THEOS-quitosano pues presentan un mismo valor en el coeficiente de difusión lo que indica la formación de una sola especie. Por otro lado, se observó que a tiempos relativamente cortos no ha iniciado la gelificación, ya que la señal del agua presenta un coeficiente de difusión grande y diferente a las demás señales. Sin embargo, conforme se incrementa el tiempo de reacción el agua se hace partícipe iniciando con el proceso de polimerización “*in situ*”. Por otra parte, a tiempos de reacción mas largos se denota una tendencia del coeficiente de difusión a disminuir, lo cual tiene sentido ya que al finalizar la reacción se obtendría un gel formado de moléculas más grandes (redes siloxano). Finalmente, fue posible confirmar el mecanismo de reacción de THEOS-QUI anteriormente descrito.

Tabla 3. Coeficientes de Difusión obtenidos de Experimentos DOSY a distintos tiempos.

t0		t1		t2		t3		t4	
δ (ppm)	D (m ² /s)								
4.7	2.43x10 ⁻⁹	4.7	1.43x10 ⁻⁹	4.7	1.47x10 ⁻⁹	4.7	1.47x10 ⁻⁹	4.7	1.45x10 ⁻⁹
3.8	1.27x10 ⁻⁹	3.5	7.44x10 ⁻¹⁰	3.5	7.66x10 ⁻¹⁰	3.5	7.57x10 ⁻¹⁰	3.5	7.67x10 ⁻¹⁰
3.3	6.54x10 ⁻¹¹	3.4	5.92x10 ⁻¹⁰	3.4	5.82x10 ⁻¹⁰	3.4	6.63x10 ⁻¹⁰	3.4	6.12x10 ⁻¹⁰
2.3	5.50x10 ⁻¹⁰	2.0	2.81x10 ⁻¹⁰	2.0	2.14x10 ⁻¹⁰	2.0	2.67x10 ⁻¹⁰	2.0	2.61x10 ⁻¹⁰
2.2	2.09x10 ⁻¹¹	1.9	3.19x10 ⁻¹¹	1.9	0	1.9	0	1.9	0
1.3	1.36x10 ⁻⁹	1.1	7.73x10 ⁻¹⁰	1.1	7.51x10 ⁻¹⁰	1.1	7.65x10 ⁻¹⁰	1.1	7.59x10 ⁻¹⁰

7.2.5 Características físicas de los híbridos en función de las diferentes relaciones de concentración silano-quitosano.

Este estudio, tuvo como propósito, encontrar las formulaciones que en función de la variación de la relación de concentración silano-quitosano, permitieran seleccionar aquellas que potencialmente pudieran ser utilizadas en la aplicación a los materiales pétreos. Para ello, se obtuvieron una serie de formulaciones THEOS-quitosano y MeTHEOS-quitosano que son descritas en la **Tabla 1** observando las características físicas tanto de los geles como de las películas obtenidas.

En primer término, se prepararon geles a fin de observar su apariencia física a partir de tener fija la cantidad de quitosano (0.5 mL) y variar la cantidad de THEOS desde 0.1 a 1 g encontrando que todas las formulaciones gelificaron de manera correcta (Figura 93 y 94).

Se observó que a mayor cantidad de THEOS la viscosidad aumentaba así como la rigidez y dureza, alcanzando una aparente mejor estabilidad y un menor tiempo de gelificación. Por tanto, su tiempo de secado fue menor que en el caso de las soluciones donde la concentración de THEOS es menor. Así mismo a mayor cantidad de THEOS menor encogimiento y fragilidad del gel, aunque menor transparencia.

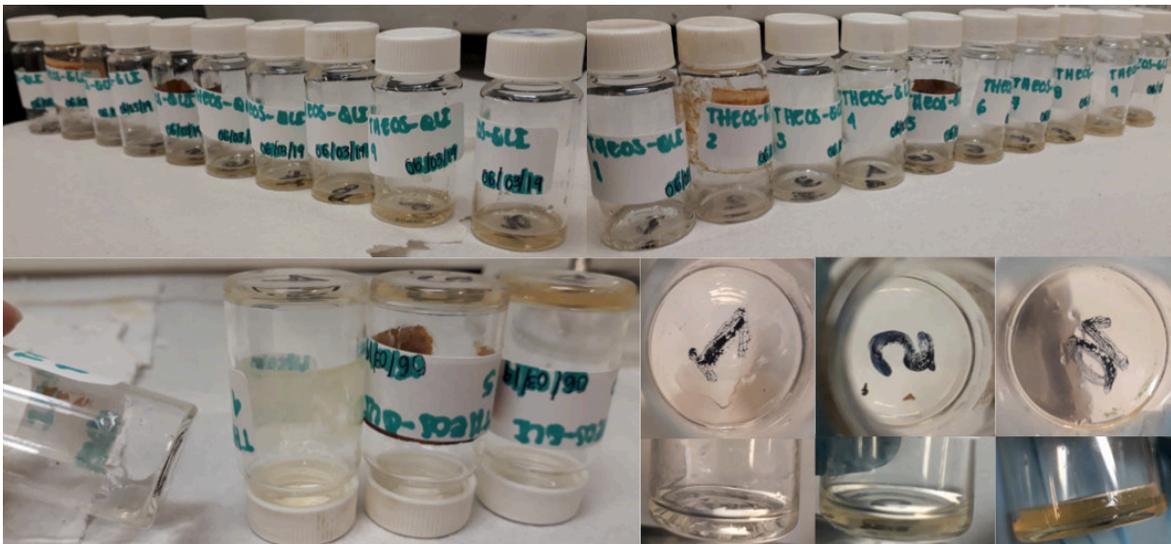


Figura 93. Detalles de las características físicas de los geles THEOS-QUI cuando se varía la cantidad de THEOS

En la figura 93 se observan los cambios en la consistencia de los geles de THEOS-QUI, así como la coloración y el tiempo de gelificación.

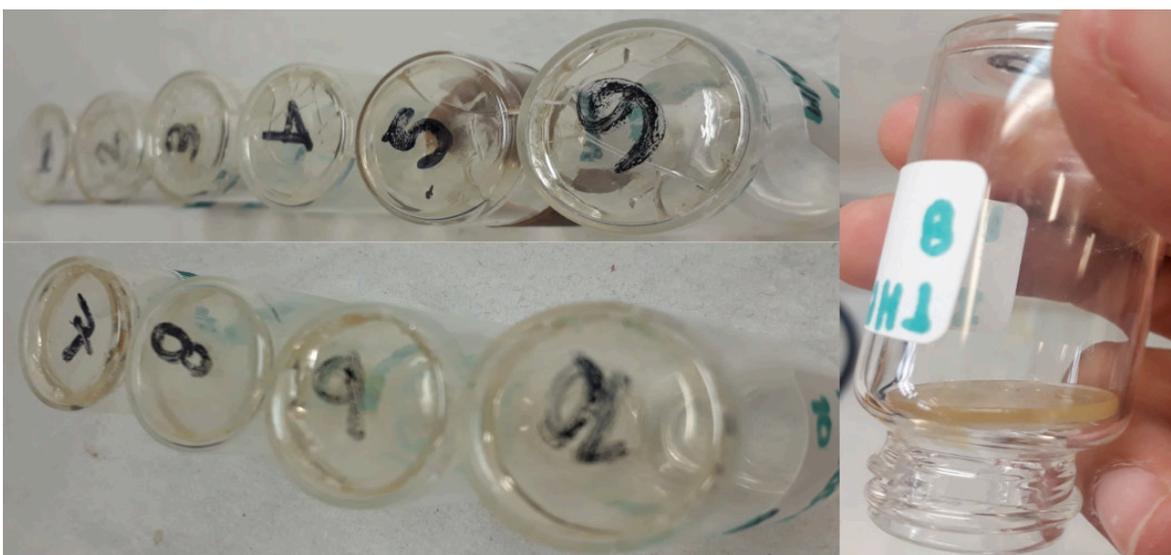


Figura 94. Consistencia y sinéresis de los geles THEOS-QUI, con THEOS variable

En la [figura 94](#) se observan los geles envejecidos, ligeramente craquelados (formulación 1 a la 6), mientras que la formulación 7 a la 10 los geles compactos, entre ellos la número 8 el gel despegado del cristal del recipiente. La sinéresis en los geles es evidente en todos los casos.

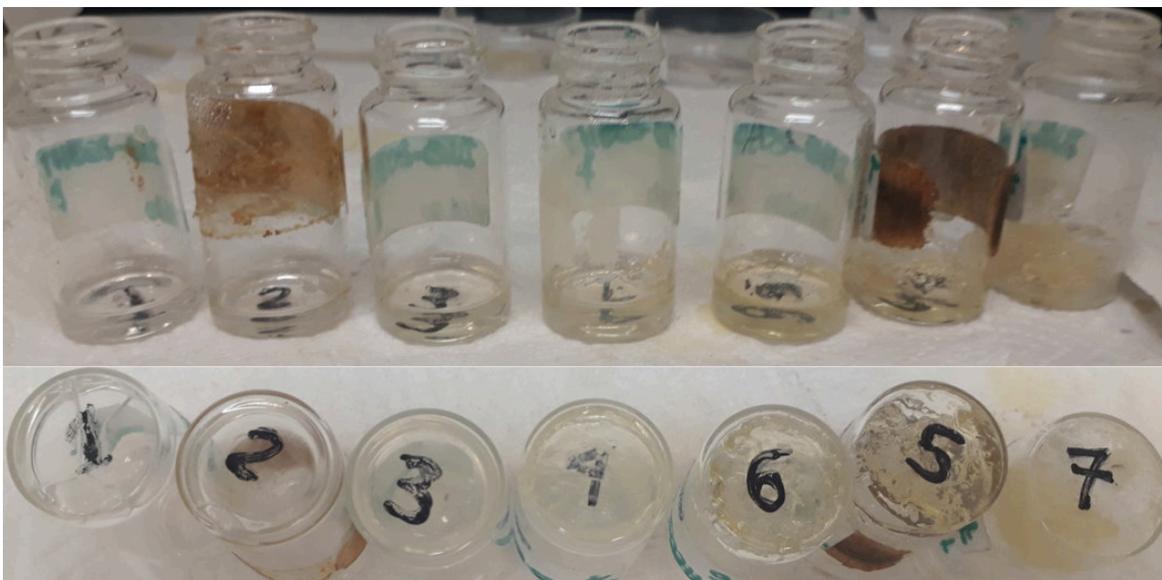


Figura 95. Características física de los geles THEOS-QUI, variando la cantidad de quitosano

De igual manera, se obtuvieron geles manteniendo constante la cantidad de THEOS (0.5 g) y variando la de quitosano desde el 0.5%, 1%, 2%, 2.5%, 3%, 4% al 5% (en la figura los viales 1 a 7 respectivamente) ([Figura 95](#)). Se observó que a mayor cantidad de quitosano, el secado es más rápido, y a la vez incrementando la presencia de grumos, la turbidez, la flexibilidad, la adherencia y la resistencia del gel mientras que por otro lado, disminuyeron la transparencia, el encogimiento y la dureza del mismo.

Posteriormente, de aquellas soluciones donde se observó un mejor comportamiento físico en los geles, se prepararon películas ([Figura 96](#)). A rasgos generales se encontró que las mejores formulaciones fueron: 2.5% THEOS, 2.5% quitosano y 0.5% quitosano, basadas en 0.5 g de THEOS. Las películas mostraron resistencia, son translúcidas y delgadas. A estas mismas concentraciones se formularon las películas de MeTHEOS-quitosano, obteniendo similares resultados.

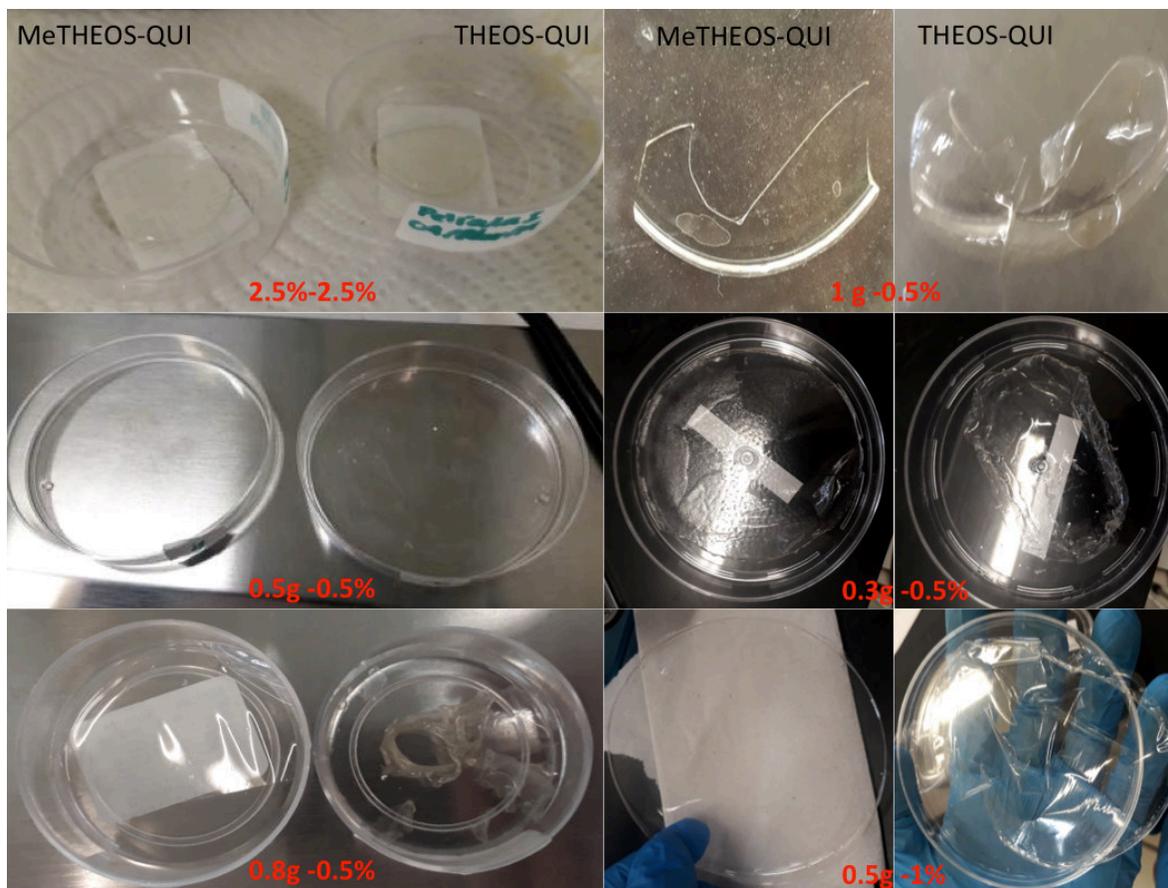


Figura 96. Películas de los híbridos THEOS-QUI y MeTHEOS-QUI con distintas relaciones de concentración silano-quitosano

En la figura 96 se pueden observar películas de los híbridos silano-quitosano, realizadas con distintas concentraciones de sus precursores. En rasgos generales se observó un comportamiento muy similar de los híbridos al que se observó en los geles, es decir, a mayor concentración de silano las películas se volvían más rígidas y por lo mismo incluso tendían a romperse, mientras que a menor concentración de silano pasaba lo contrario, las películas se veían delgadas y frágiles. Por ejemplo, la consistencia que tiene la película de 1 g silano-0.5% quitosano es parecida a la de un vidrio, mientras que la consistencia que tiene la película de 0.5 g silano- 0.5% quitosano es parecida a la de una bolsa de celofan, por otro lado las películas de 0.5 g silano-1% quitosano se muestran más flexibles que las anteriores con apariencia a una bolsa de plástico delgada, comportamiento similar al observado en las películas de 2.5% silano- 2.5% quitosano, sólo que en este último caso la consistencia se asemeja a la de un plástico más grueso. Debe señalarse que en todos los casos la película de MeTHEOS-QUI se encontraba más completa y con mayor consistencia que la de THEOS-QUI, siendo ésta más frágil, quebradiza y con mayor encogimiento.

Todas las películas se obtuvieron de buena manera, rápida y sencilla, al verter la formulación en moldes de polipropileno o poliestireno y esperando el secado de la formulación, considerando que

es gracias a la excelente propiedad del quitosano de formar películas, propiedad que se conserva luego de su interacción con los silanos. En general las películas formadas fueron traslucidas, sin grumos y delgadas.

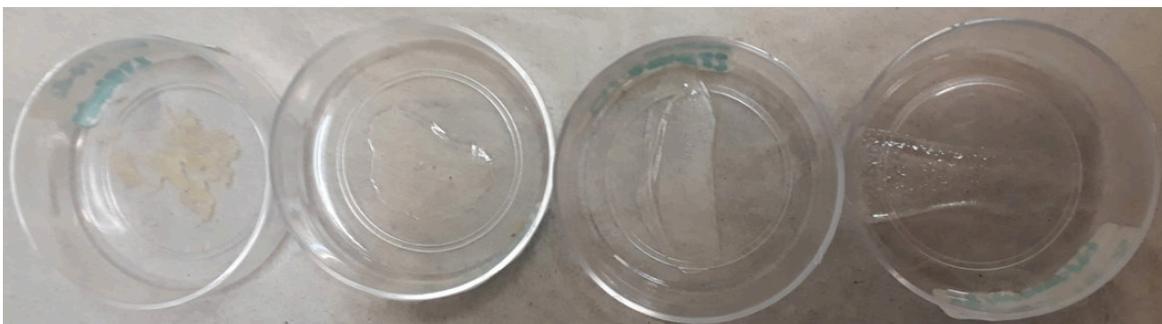


Figura 97. Películas de híbridos THEOS-QUI y MeTHEOS-QUI con distintas formulaciones en las que se varió la concentración de quitosano

En la figura 97 se pueden observar las películas formadas de THEOS-QUI con la cantidad de quitosano variable de mayor cantidad a menor cantidad (de izquierda a derecha). Se puede observar que a mayor cantidad de quitosano, mayor elasticidad, grosor y presencia de grumos en la película.

7.2.6 Formulaciones elegidas.

A partir de los estudios realizados, se consideró que las formulaciones cuyos geles y películas mostraron mejores características a partir de la observación física, fueron la 11, 12, 13, 13.5 y 14 preparadas con quitosano comercial, mientras que la 1, 2 y 3 empleando quitosano extraído de exoesqueleto de camarón, por lo cuál, estas son las formulaciones que se seleccionaron para la aplicación de consolidante y/o hidrofugante a los materiales pétreos constructivos silíceos y calcáreos.

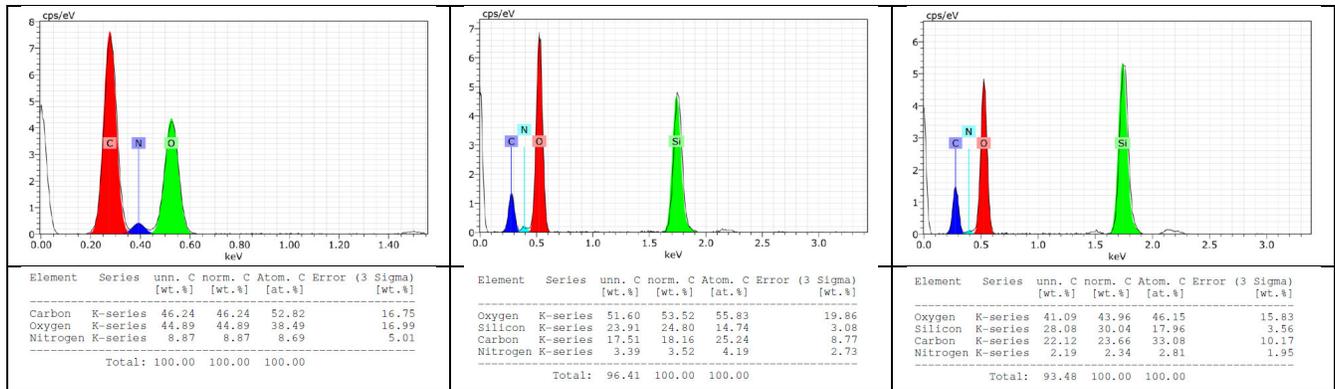
7.2.7 Análisis SEM y EDX de películas THEOS-quitosano y MeTHEOS-quitosano.

Con el fin de observar la morfología de las películas y tener una idea de lo que puede ocurrir con su depósito en el material pétreo, y a la vez confirmar por EDX la presencia de los elementos silicio y nitrógeno en los híbridos, se realizaron análisis de SEM-EDX obteniendo los resultados mostrados en la Tabla 4. Análisis SEM y EDX de películas de Quitosano, THEOS-QUI y METHEOS-QUI. Para ello, se prepararon películas de las formulaciones seleccionadas (13 y 13.5) y se compararon con la película de quitosano. Para preparar la película de quitosano se empleó una solución acuosa de quitosano al 0.5%, mientras que para la película de THEOS-quitosano una solución de 0.5g de THEOS y 10 mL de una solución acuosa de quitosano al 0.5% y finalmente para

la película MeTHEOS-QUI se utilizó 0.5g de MeTHEOS con 10 mL de una solución acuosa de quitosano al 0.5%. Todas las películas fueron obtenidas usando quitosano comercial.

Tabla 4. Análisis SEM y EDX de películas de Quitosano, THEOS-QUI y METHEOS-QUI.

Películas		
Quitosano	THEOS-Quitosano	MeTHEOS-Quitosano



En el caso de la microscopía electrónica de barrido, se obtuvieron observaciones a distintas magnificaciones y que están mostradas en la figura en orden descendente, 50X, 1000X, 5000X y 10000X respectivamente. Debe mencionarse que todas las películas usadas en este análisis tuvieron características similares, ya que son transparentes, delgadas y aparentemente sin imperfecciones a la vista, difieren a su vez en sus propiedades como la flexibilidad o la rigidez.

En los análisis SEM se pudieron visualizar algunos cambios en la morfología de la superficie de la muestra. Por ejemplo, la película de quitosano presenta relieves más marcados, mientras que la muestra de THEOS-QUI sin imperfecciones en la superficie y con algunas en la película de MeTHEOS-QUI. Sin embargo a grandes rasgos, las superficies son esencialmente lisas, sin porosidad visible a 10000 X.

El resultado obtenido puede considerarse como el deseado, ya que se pretende, para el caso de la formulación hidrofugante MeTHEOS-quitosano, que interactúe y proteja la superficie del material pétreo cerrando parcialmente los poros para evitar el acceso del agua. Y por otro lado, el híbrido THEOS-quitosano al penetrar a mayor profundidad, ejerza su acción consolidante. La interacción con la superficie debe de ser tal, que la película obviamente no sea visible.

Con respecto a los análisis EDX estos se realizaron a 50 magnificaciones. El propósito del análisis por EDX fue conocer sobre el cambio en la concentración de los elementos químicos presentes en el quitosano y en las películas en la superficie de los materiales y que son esencialmente silicio, oxígeno, carbono y nitrógeno (Figura 98).

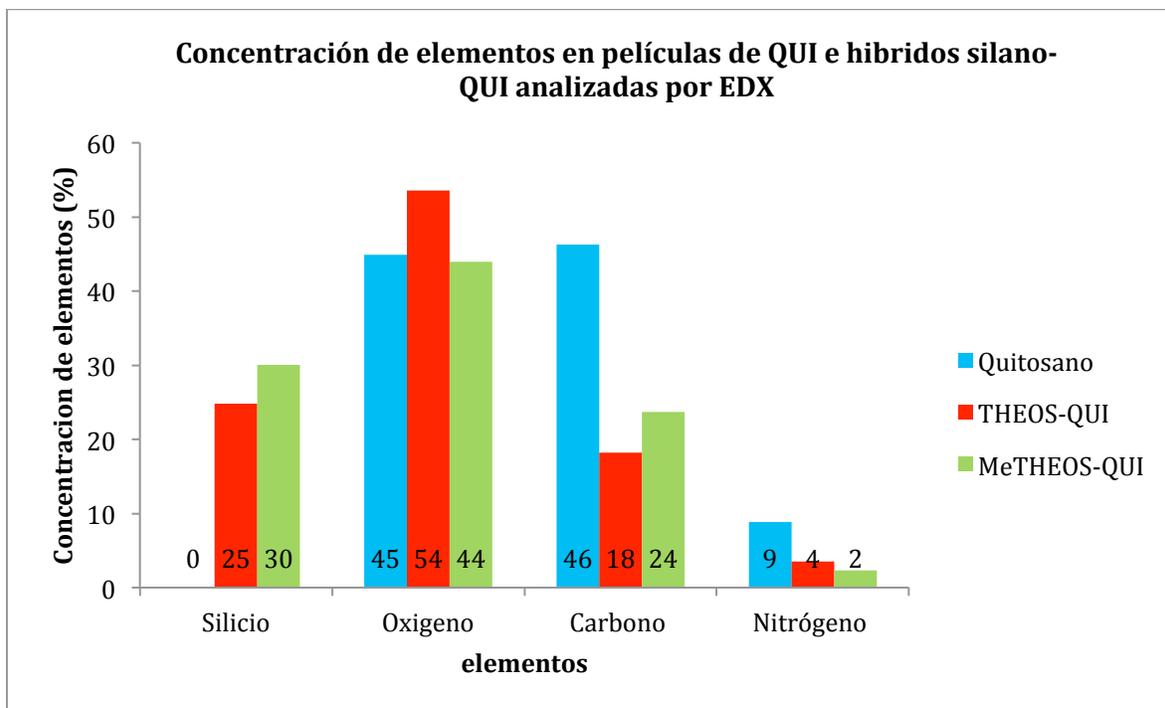


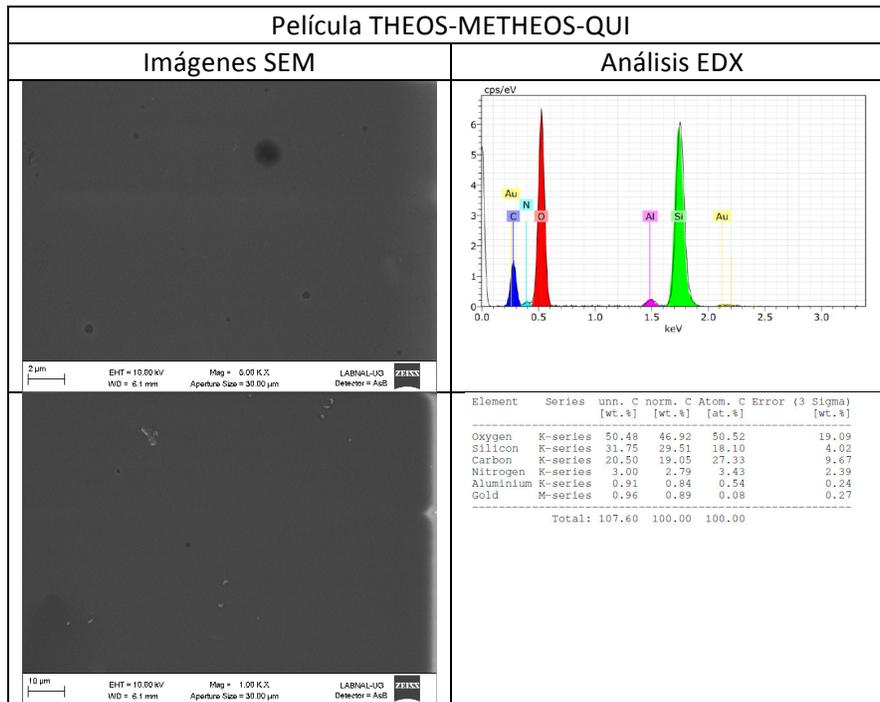
Figura 98. Gráfico de concentración de elementos en películas de QUI, THEOS-QUI y MeTHEOS-QUI analizadas por EDX.

En la figura 98 podemos observar las concentraciones de los elementos presentes en las superficies de las películas analizadas por EDX.

En las 3 películas la concentración de oxígeno permanece más o menos constante en dos de ellas (quitosano y MeTHEOS-quitosano), teniendo la mayor concentración en la película de THEOS-QUI. Por otro lado, en las películas THEOS-QUI y MeTHEOS-QUI se observa la evidente presencia de silicio, y la presencia de los elementos carbono y nitrógeno como se espera. La mayor concentración de carbono y nitrógeno se encuentra en el quitosano, lo cual es de esperarse y las diferencias existentes en carbono y nitrógeno se justificarían tomando en cuenta que en el MeTHEOS-quitosano hay grupos metilos presentes orientados hacia la superficie y a la vez la diferencia en la formación de la red siloxano, que se formaría mayormente en el caso del THEOS respecto al MeTHEOS.

Por otra parte se realizó los análisis SEM y SEM-EDX a una película con los componentes THEOS-MeTHEOS-Quitosano, preparada conforme la formulación 14, [Tabla 5. Análisis SEM y EDX de la película THEOS-MeTHEOS-QUI](#), con el fin de observar sus propiedades morfológicas y ver si ésta cambia sustancialmente respecto a las formulaciones individuales, esto es que solo hidrofugan o que solo consolidan, ya que la formulación usada para realizar la película THEOS-MeTHEOS-QUI (formulación 14) se propuso como hidrofugante y consolidante simultaneo.

Tabla 5. Análisis SEM y EDX de la película de THEOS-MeTHEOS-QUI.



En la **Tabla 5** se muestran las imágenes de SEM y el análisis EDX de la película THEOS-METHEOS-QUI.

Para las películas SEM se realizaron tomas a dos magnificaciones, en orden descendente, 5000X y 1000X respectivamente.

Para los análisis SEM se observan superficies lisas con ausencia de poros muy similares a las formadas con THEOS-QUI hasta las 5000 magnificaciones.

El resultado es el esperado ya que se pretende que la morfología superficial de las películas sea lisa para que así no se le agregue más imperfecciones al material pétreo, además de que en este caso especial se esperaba que la película tuviera propiedades muy similares a las de THEOS-QUI y MeTHEOS-QUI. Sin embargo, habrá que discutir que tan compleja es su interacción con los materiales pétreos. Con respecto a los análisis EDX se observa la concentración de los elementos presentes en la película, silicio, oxígeno, carbono y nitrógeno, representados en la **figura 99**.

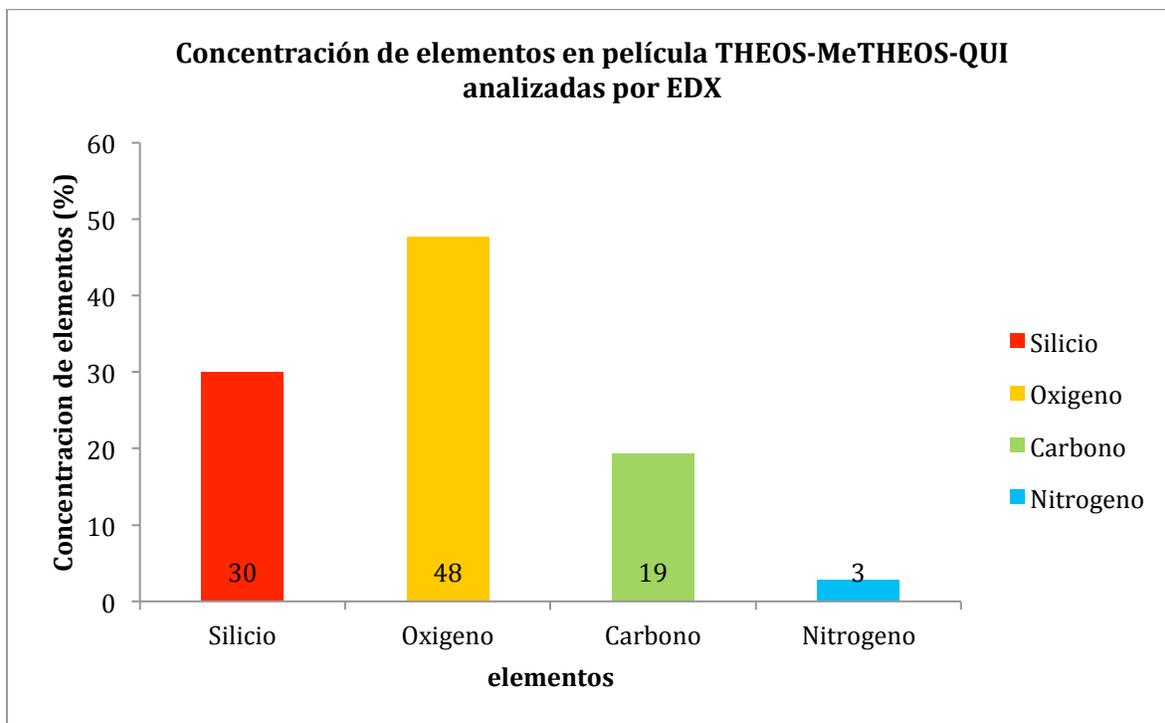


Figura 99. Gráfico de concentración de elementos en una película de THEOS-MeTHEOS-QUI analizadas por EDX

En la [figura 99](#) se muestra que la concentración oxígeno es la mayor con respecto a los demás elementos por lo que es el elemento con mayor abundancia en la superficie de la muestra, seguido de silicio, carbono y nitrógeno, al comparar estos resultados con los obtenidos en la [Tabla 4](#), estos son equiparables a una media de los resultados obtenidos para los híbridos THEOS-QUI y MeTHEOS-QUI, que es justo lo que se esperaba de la presente muestra. Debe destacarse, que la mayor concentración de silicio y oxígeno derivaría de la “doble” red de siloxano presente, producto de la hidrólisis tanto de THEOS como de MeTHEOS al formar el híbrido.

En general las 4 muestras analizadas contienen en su superficie, carbono, nitrógeno, silicio y oxígeno, con excepción del quitosano que no incluye silicio en su composición. Además las 4 películas demuestran superficies lisas y con ausencia de poros visibles, por lo que se pretende que la superficie pétreo quede cubierta de estos elementos y además obtengan una superficie más regular, organizada y uniforme, o en su defecto que tenga una capa superior tipo película, como es observado.

7.2.8 Pruebas de solubilidad de las películas híbridas

Se realizaron pruebas de solubilidad de las películas híbridas obtenidas pues fue determinante conocer, que si bien su aplicación en la conservación arquitectónica y arqueológica es base agua, que no presentaran solubilidad en medio acuoso al estar expuesto el material tratado a la intemperie.

De igual manera, verificar su solubilidad en otros disolventes comunes. Así mismo, las pruebas de solubilidad se compararon con las realizadas al quitosano. Estas pruebas se realizaron de manera simple, se tomó un trozo pequeño de película y se le agregó 1 mL del disolvente.

Tabla 6. Prueba de solubilidad de la película de THEOS –QUI y quitosano.

Disolvente	THEOS-QUI	Quitosano
Acetona	Insoluble	Insoluble
Metanol	Parcialmente soluble	Insoluble
Etanol	Parcialmente soluble	Insoluble
Agua	Insoluble	Insoluble

En la **Tabla 6** se pueden observar los resultados de las pruebas de solubilidad realizadas a las películas THEOS-QUI y quitosano, se observa que ninguna de las 2 películas son solubles en agua o acetona mientras que en metanol y etanol la película de THEOS-QUI es parcialmente soluble.

7.2.9 Estudio sobre la emisión de fluorescencia del híbrido silano-quitosano

En la extensa revisión de literatura desarrollada en este trabajo, se hizo referencia a otra propiedad del quitosano: su emisión de fluorescencia intrínseca baja, la que se considera que puede ser de gran utilidad para determinar la penetración y/o dispersión del consolidante e hidrofugante en los materiales tratados. Con este fin, se observaron los materiales bajo luz UV (**Figura 100-103**) y de manera adicional se realizó un experimento de la determinación de la emisión de fluorescencia tanto del quitosano como del THEOS-QUI (**Figura 104**).



Figura 100. Soluciones de quitosano bajo luz UV. Solución calentada (izquierda) y sin calentar (derecha)

Como también fue mencionado con anterioridad, gracias al reporte de Huang y sus colaboradores en 2013 [118] se sabe que calentando el quitosano por arriba de 5 horas a 90 °C el quitosano forma micelas que ayudan a incrementar su fluorescencia, lo que fue corroborado en este experimento al poner las dos soluciones bajo luz UV (Figura 100).



Figura 101. Geles de THEOS-QUI (izquierda) y de THEOS (derecha) bajo luz UV

En la figura 101 se pueden observar geles de THEOS QUI y THEOS bajo la luz UV, siendo muy clara la diferencia entre el gel que en su estructura contiene quitosano y el gel que no la contiene. Es importante observar también, la forma bastante regular del gel THEOS-QUI respecto al gel de THEOS, un gel amorfo que no presenta la emisión de fluorescencia, lo cual corrobora que el híbrido es el que posee la propiedad de emisión de fluorescencia.

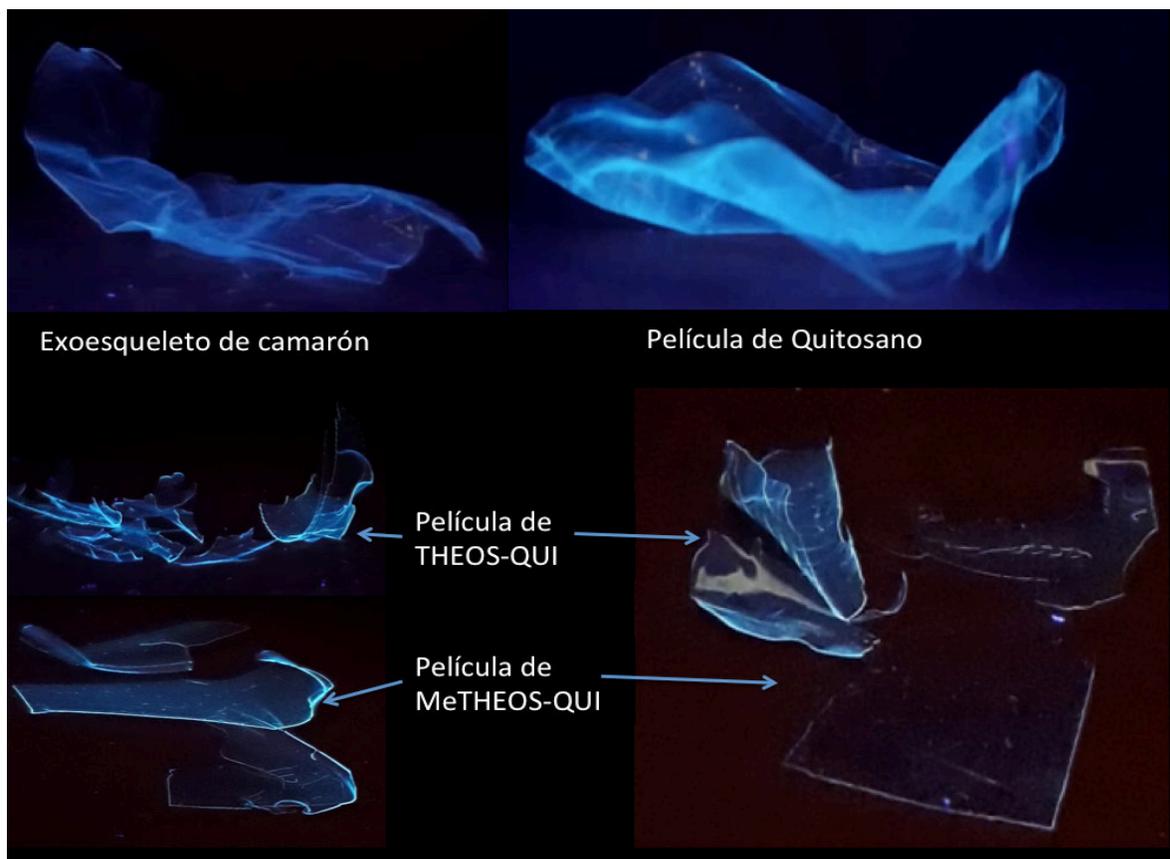


Figura 102. Exoesqueleto de camaron, películas de quitosano, THEOS-QUI y MeTHEOS-QUI bajo luz UV

En la **figura 102** es posible apreciar la fluorescencia intrínseca del quitosano (película de quitosano arriba a la derecha en la figura). Tomando en cuenta que el quitosano proviene o es extraído del exoesqueleto de camarón, éste también posee dicha propiedad (arriba a la izquierda). Así mismo, se observa la fluorescencia de los híbridos en forma de película (abajo) los cuales mantienen la propiedad de manera que permite dar un buen indicio de que al aplicar las formulaciones en los materiales pétreos a tratar, la emisión de fluorescencia puede ser de utilidad y además de lograr el propósito de consolidar o hidrofugar, también se pudiera conocer, como ya se indicó, sobre el grado de penetración y de distribución de la formulación en los materiales tratados.



Figura 103. Piedra tratada con THEOS-QUI bajo luz UV

En la **figura 103** se ilustra uno de los primeros experimentos muy preliminares de una piedra tratada con THEOS-QUI y observada bajo luz UV. La figura muestra que efectivamente la propiedad de emisión de fluorescencia del híbrido silano-quitosano se preserva a pesar de la aplicación en el material. Habrá que profundizar al respecto pues se cuenta con las primeras evidencias de la utilidad que efectivamente puede tener el saber explotar la propiedad de emisión de fluorescencia.

Por otro lado se esperaba además que la fluorescencia intrínseca del THEOS-quitosano aumentase ligeramente al compararla con la de quitosano, ya que el comportamiento del quitosano al estar funcionalizado en el híbrido, debería de potenciarse dicha propiedad.

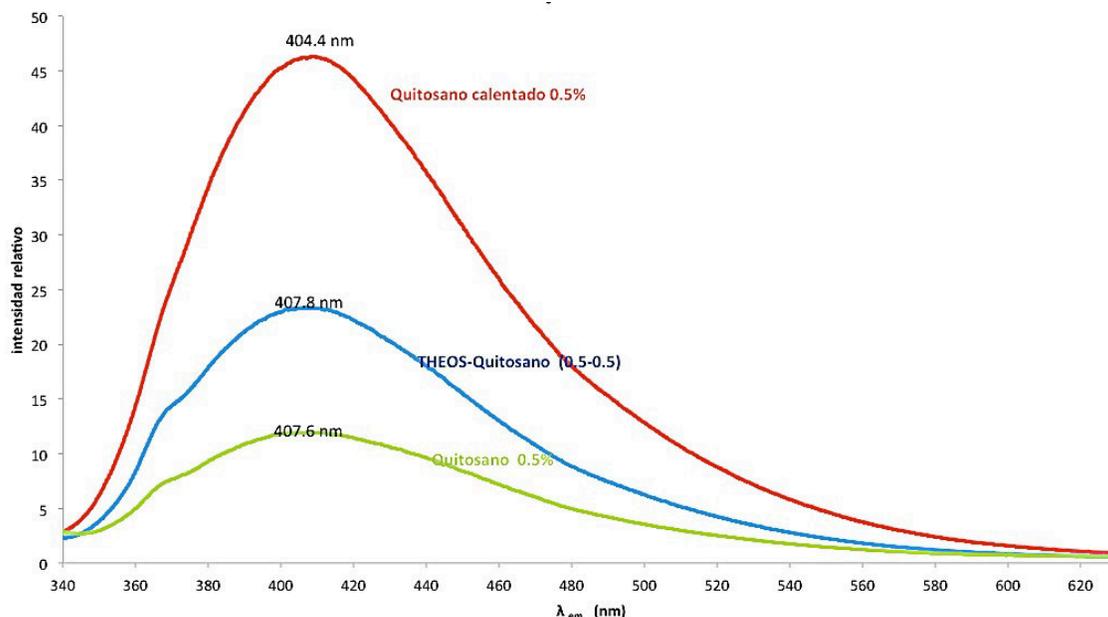


Figura 104. Espectro de Emisión de fluorescencia de distintas soluciones a base de quitosano

Con el fin de contar con mayores evidencias del estudio y sobre todo partiendo de experimentos formales respecto a la emisión de fluorescencia, en la figura 104 se presentan los espectros obtenidos de distintas soluciones tales como la de THEOS-QUI (formulación 13.5), quitosano (al 0.5%) y quitosano calentado (al 0.5%) durante 7 horas a 90 °C. Estos espectros fueron obtenidos en un fluorómetro Hitachi F-4500 del laboratorio de orgánica del Dr. Eduardo Peña.

Partiendo de la obtención de espectros de UV-visible de las soluciones de quitosano y THEOS-quitosano, se determinó la longitud de onda de absorción de los compuestos, que es a 325nm aproximadamente (Figura 5. Apéndice B). Este valor es determinante para poder obtener los espectros de emisión de fluorescencia que se ilustran en la figura 104. Como se observa, todas las soluciones presentaron emisión de fluorescencia, como ya era de esperarse, el quitosano fue el que obtuvo la menor intensidad de fluorescencia, en función de su reportada fluorescencia intrínseca baja. En el híbrido THEOS-QUI se incrementa y finalmente el valor más alto es el del quitosano sometido a calentamiento. La emisión de fluorescencia se dio a los 407 nm. Quedaron pendientes estudios de emisión de fluorescencia en los materiales sólidos, tanto en las películas como en los materiales tratados.

7.2.10 Pruebas de resistencia a la radiación UV de las películas THEOS-quitosano y MeTHEOS-quitosano

Un aspecto muy importante para las formulaciones fue determinar su resistencia al ser expuestas a la radiación UV. Los experimentos se basaron en exponer las películas a la luz de una lámpara de radiación UV continua (254 nm) a distintos tiempos obteniendo espectros de FTIR/ATR e ir observando las diferencias. Se seleccionaron las formulaciones 13.5 de THEOS-QUI y 13 de MeTHEOS-QUI, de las que se obtuvieron películas. Los tiempos de irradiación fueron 0, 15 min, 30 min, 1 hora, 2 horas, 3 horas, 10 horas, 15 horas y 24 horas. (Figura 105-107).



Figura 105. Espectros FTIR/ATR de películas de THEOS-QUI expuestas a diferentes tiempos a radiación UV

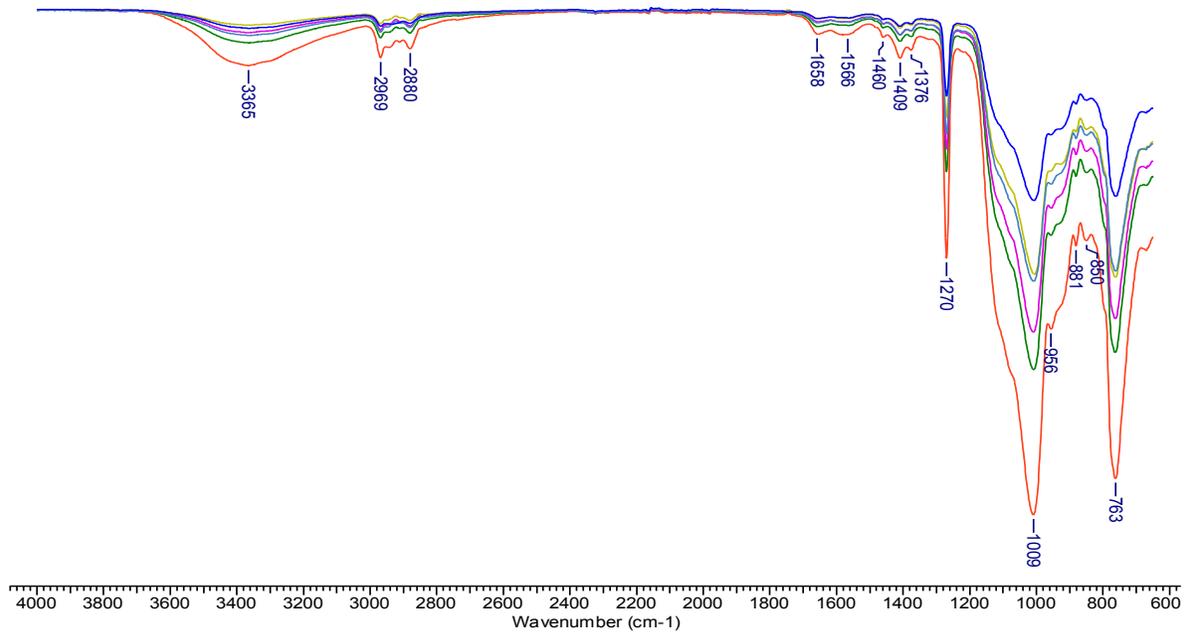


Figura 106. Espectros FTIR/ATR de películas de MeTHEOS-QUI expuestas a diferentes tiempos a radiación UV

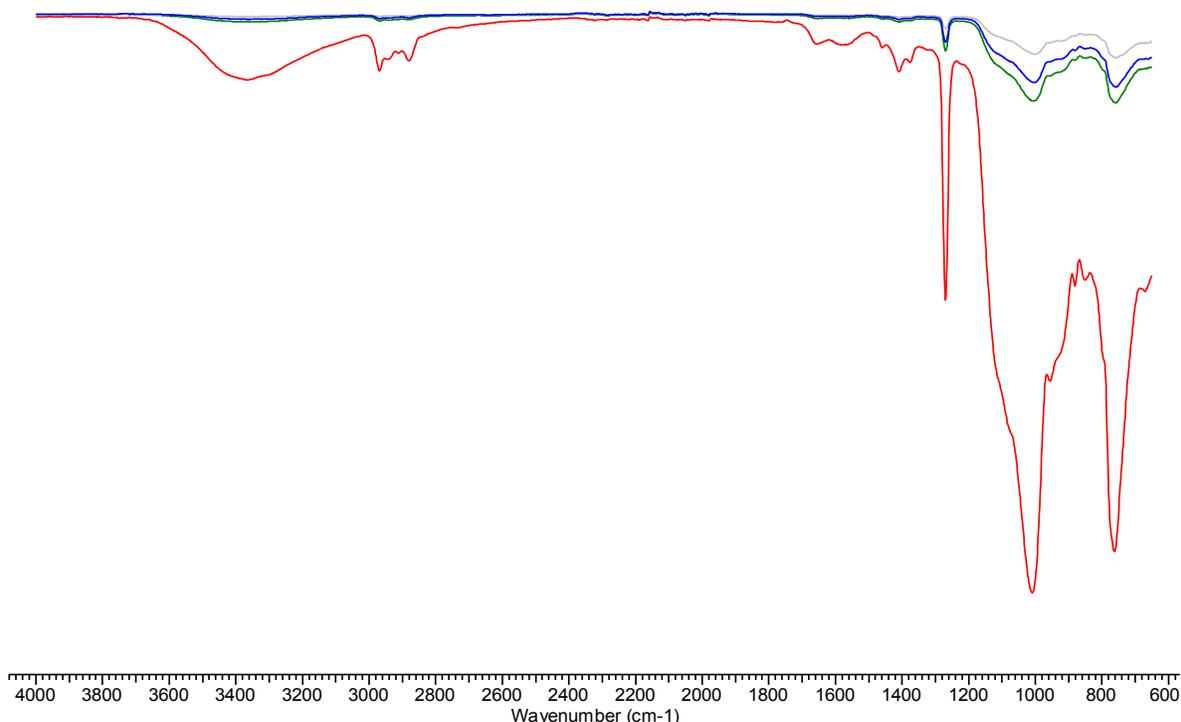


Figura 107. Espectros FTIR/ATR de películas de MeTHEOS-QUI expuestas a radiación UV. Espectros comparativos (inicial y obtenido a varias horas de irradiación)

En las [figuras 105 y 106](#) se observan los espectros FTIR tomados a las películas de THEOS-QUI y MeTHEOS-QUI respectivamente, se observa que no hay pérdida ni aparición de señales en los espectros FTIR, a pesar de la gran exposición a luz UV que tuvieron las películas. Lo que se detecta en los espectros, es un cambio en la intensidad de las señales, como es observado en la [figura 107](#), en donde se compara el espectro de la película de MeTHEOS-QUI sin exposición y los espectros obtenidos a 10, 15 y 24 horas de exposición continua. Cabe mencionar que este cambio en la intensidad de las señales no es progresivo, es decir, a mayor tiempo de exposición menor intensidad, sino que es aleatorio, por lo que se sugiere un estudio posterior de RMN en estado sólido. Sin embargo puede decirse, que las películas muestran estabilidad a la radiación UV.

7.2.11 Pruebas de resistencia a la degradación térmica

Otra prueba importante, fue conocer la resistencia de las películas a la degradación térmica por lo que se decidió someter a las películas de THEOS-QUI y MeTHEOS-QUI (formulación 13.5 y 13) a distintas temperaturas por un tiempo de al menos 30 minutos. Las temperaturas elegidas fueron desde la temperatura ambiente hasta los 700 °C, obteniendo un espectro de FTIR/ATR luego de cada prueba. ([Figura 108-115](#)).

Para este experimento se hará un recuento desde temperatura ambiente por lo que hay que recordar las asignaciones de cada híbrido y las diferencias principales entre ambos espectros.

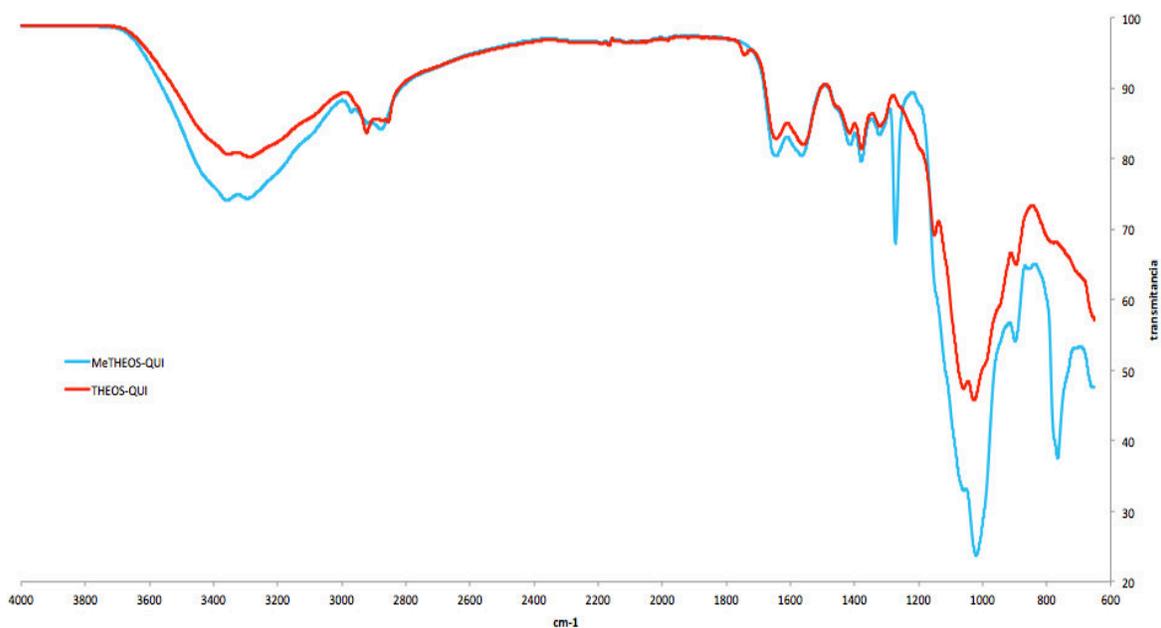


Figura 108. Comparación de espectros FTIR de películas de THEOS-QUI y MeTHEOS-QUI a 25 °C.

En la imagen comparativa (Figura 108) de los espectros de THEOS-QUI y MeTHEOS-QUI se observan similitudes y diferencias, por ejemplo se denotan en ambos espectros bandas características de los grupos hidroxilo (-OH, $3500 - 3200 \text{ cm}^{-1}$), grupos alquílicos (-CH, -CH₂ y -CH₃, $3000 - 2840 \text{ cm}^{-1}$ y $1460 - 1350 \text{ cm}^{-1}$), grupos amido (N-C=O, 1655 cm^{-1} y 1580 cm^{-1}), grupos amino (-NH₂, 1320 cm^{-1}) y las señales características de la red interconectada de Si-O-Si ($1110 - 1000 \text{ cm}^{-1}$), teniendo las diferencias más marcadas en las bandas a 1270 cm^{-1} y a 770 cm^{-1} características de enlaces -C-Si-O y enlaces Si-CH₃, presentes en la película de MeTHEOS-QUI.

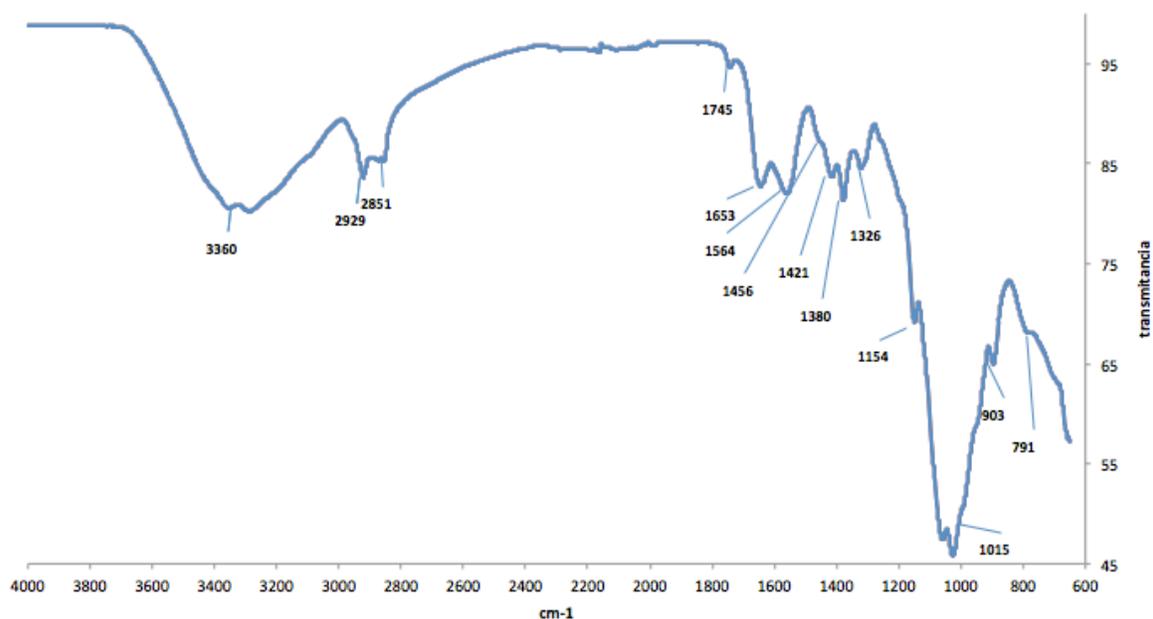


Figura 109. Espectro FTIR de la película THEOS-QUI a 25 °C

En la **figura 109** se observa el espectro FTIR tomado a una película de THEOS-QUI que fue llevada a 25 °C, se observan sus señales características, las cuales se presentan en **la Tabla 7**, los grupos que esencialmente contiene este compuesto son: grupos hidroxilo ($3500 - 3200 \text{ cm}^{-1}$), grupos alquílicos ($3000 - 2840 \text{ cm}^{-1}$, $1460 - 1350 \text{ cm}^{-1}$ y $910 - 880 \text{ cm}^{-1}$), grupos amido (1658 cm^{-1} y 1582 cm^{-1}), grupos amino (1310 cm^{-1} y 1154 cm^{-1}), enlaces Si-O-Si ($1110 - 1000 \text{ cm}^{-1}$) y enlaces de carbonilos y silicatos a 1745 cm^{-1} y a 791 cm^{-1} respectivamente.

Tabla 7. Asignación de señales en el espectro FTIR de la película de THEOS-QUI a 25 °C.

THEOS-QUI a 25°C								
Pico (cm^{-1})	3500-3200	2976	2880	1745	1658	1582	1456	1409
Grupo	-OH estiramiento	-CH ₃ estiramiento	-CH estiramiento	-C=O tensión	Amida I	Amida II	-CH ₂ deformación	-CH ₂ - flexión y CH ₃ deformación
Pico (cm^{-1})	1376	1310	1154	1110-1000	910	881	850	791
Grupo	-CH ₃ deformación y CH flexión	Amina	-C-N (aminas) tensión o -COC tensión asimétrica	-Si-O-Si- y/o -Si-O-C	-CH ₂ - Balanceo	Anillo estiramiento	-Si-OH o COC estiramiento	-NH ₂ vibración y/o silicatos

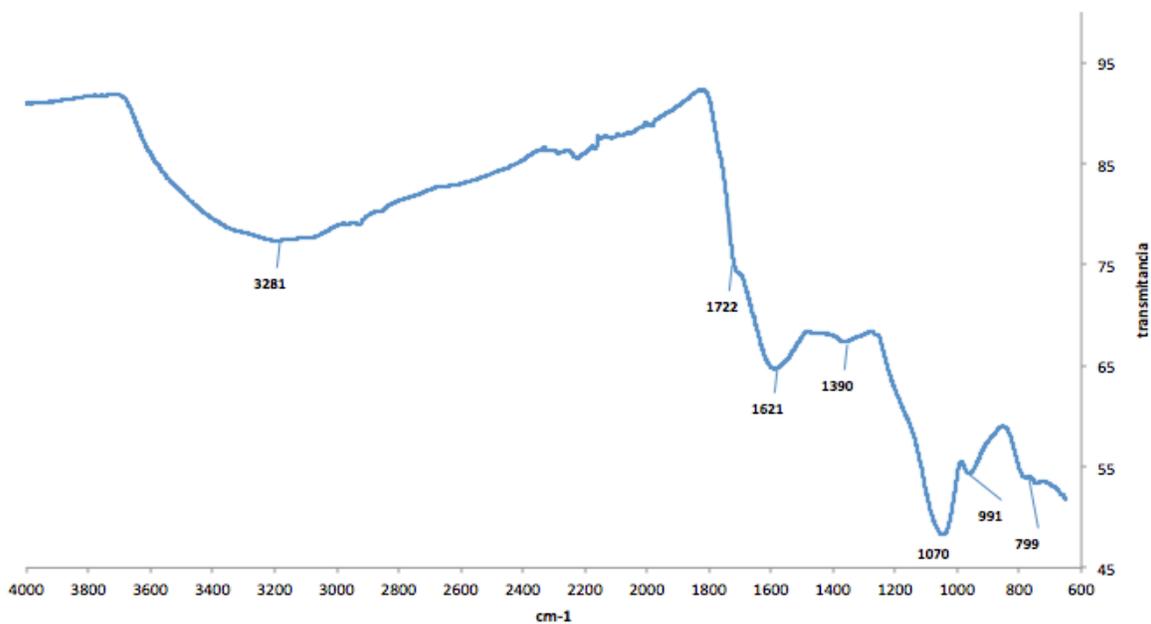


Figura 110. Espectro FTIR de la película THEOS-QUI a 350 °C

En la **figura 110** se observa el espectro FTIR tomado a una película de THEOS-QUI que fue llevada a 350 °C. Las bandas características se presentan en **la Tabla 8**. Se denota un espectro con señales más anchas y sin definición, diferenciándose de manera muy importante con el espectro inicial obtenido a temperatura ambiente. Desaparecen las señales asignadas a los grupos alquílicos, quedando sólo la señal cercana a 1390 cm^{-1} característica de estos grupos, así como también desaparecieron las señales características de grupos amino y una de las señales del grupo amido, dando evidencia esto de la degradación del material a dicha temperatura. Los grupos que esencialmente contiene este compuesto son: grupos hidroxilo ($3500 - 3200\text{ cm}^{-1}$), grupos alquílicos (1390 cm^{-1}), grupos amido (1621 cm^{-1}), enlaces Si-O-Si ($1110 - 1000\text{ cm}^{-1}$) y enlaces de carbonilos y silicatos a 1722 cm^{-1} y a 799 cm^{-1} respectivamente.

Tabla 8. Asignación de señales en el espectro FTIR de la película de THEOS-QUI a 350 °C.

THEOS-QUI a 350°C							
Pico (cm^{-1})	3500-3200	1722	1621	1390	1110-1000	991	799
Grupo	-OH estiramiento	-C=O tensión	Amida I	-CH ₃ deformación y CH flexión	-Si-O-Si- y/o -Si-O-C	-Si-O-Si- y/o -Si-O-C	-NH ₂ vibración y/o silicatos

La **Tabla 9**, muestra la asignación de las señales para el último espectro, tomado a 600 °C. Se denota un cambio, en los grupos funcionales del compuesto sí se compara con el espectro de la película a 25 °C, las principales diferencias son el cambio de intensidad de todas las señales, así como la desaparición de las señales características de los grupos amino y de algunas de las señales

características de los grupos alquílicos, además de la aparición de más señales características de silicatos, resaltando así enlaces asociados con la red Si-O-Si. Los grupos que esencialmente contiene este material son: grupos hidroxilo ($3500 - 3200 \text{ cm}^{-1}$), grupos alquílicos ($3000 - 2840 \text{ cm}^{-1}$, $1470 - 1350 \text{ cm}^{-1}$), grupos amido (1661 cm^{-1} y 1571 cm^{-1}), enlaces -COC (1161 cm^{-1}), enlaces Si-O-Si ($1110 - 980 \text{ cm}^{-1}$) y enlaces de carbonilos y silicatos a 1750 cm^{-1} y a $812-734 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente.

Tabla 9. Asignación de señales en el espectro FTIR de la película de THEOS-QUI a $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

THEOS-QUI a 600°C								
Pico (cm^{-1})	3500-3200	2976	3000-2840	1750	1661	1571	1468	1387
Grupo	-OH estiramiento	-CH ₃ estiramiento	-CH estiramiento	-C=O tensión	Amida I	Amida II	-CH ₂ deformación	-CH ₃ deformación y CH flexión
Pico (cm^{-1})	1161	1110-1000	981	812	734			
Grupo	-COC tensión asimétrica	-Si-O-Si- y/o -Si-O-C	-Si-O-Si- y/o -Si-O-C	Silicatos	Silicatos			

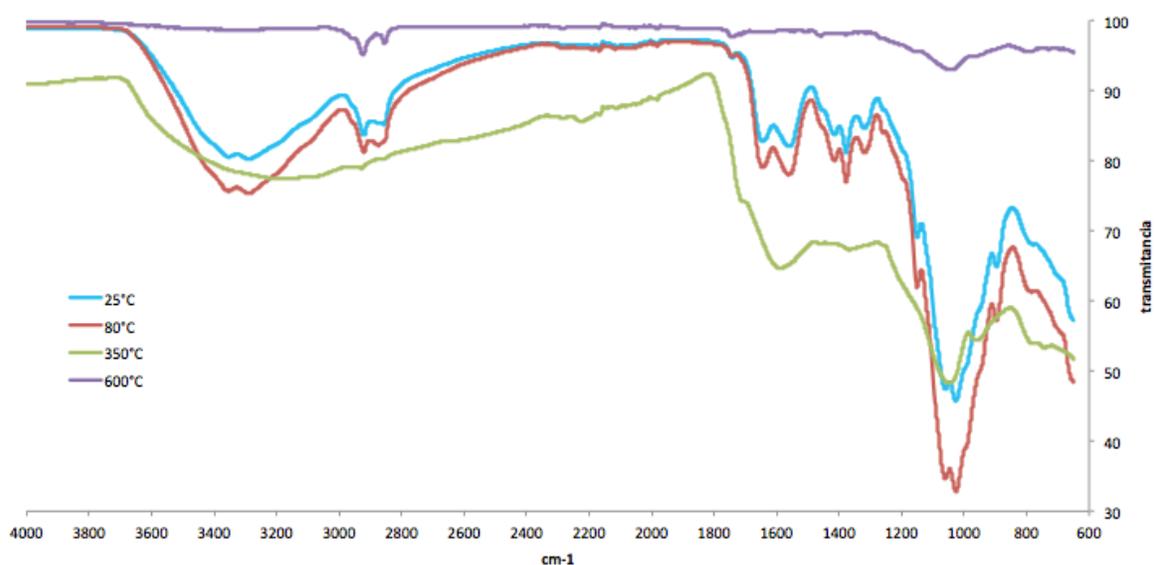


Figura 111. Comparación de espectros FTIR de películas de THEOS-QUI de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a $600 \text{ }^\circ\text{C}$

En la **figura 111** se observa la comparación de los espectros FTIR-ATR de películas de THEOS-QUI llevadas a distintas temperaturas ($25-600 \text{ }^\circ\text{C}$), en donde se observa que las películas que fueron llevadas a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ son en esencia similares. El espectro de la película expuesta a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ es donde se manifiesta un cambio muy importante en las bandas, por lo que se considera que es la temperatura a la que se degrada la película. Para el último espectro, tomado a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ se resaltan las asociadas con la red Si-O-Si aunque se denota la pérdida de la mayor parte de la intensidad del espectro.

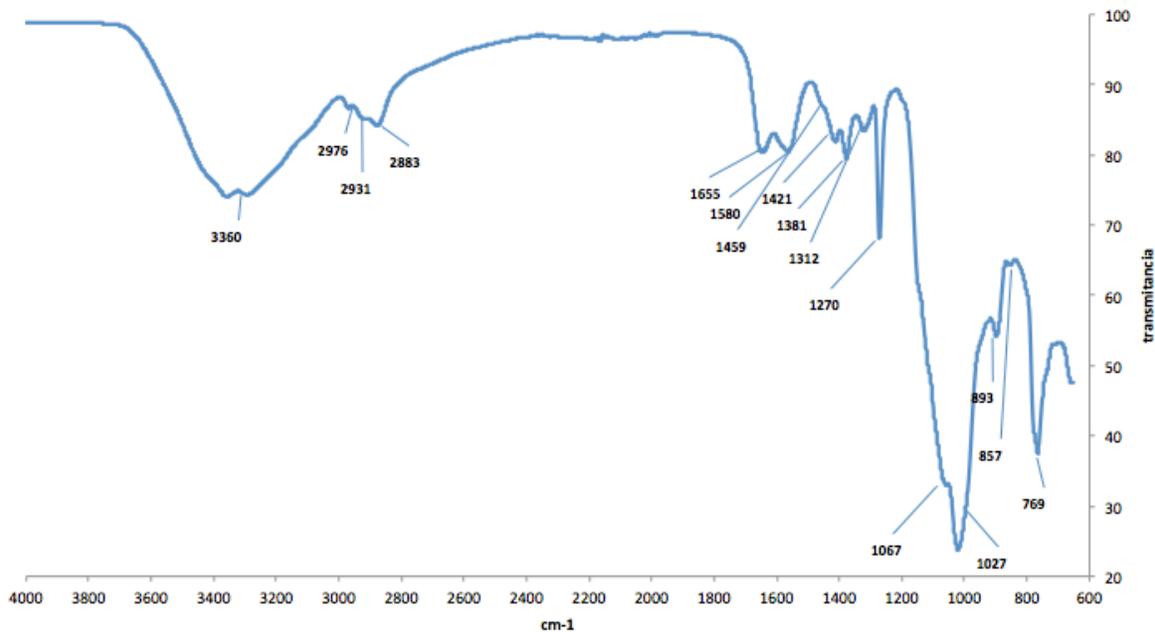


Figura 112. Espectro FTIR de la película MeTHEOS-QUI a 25 °C

En la **figura 112** se observa el espectro FTIR tomado a una película de MeTHEOS-QUI que fue llevada a 25 °C, se observan sus señales características, las cuales se asignan en la **Tabla 10**, los grupos que esencialmente contiene este compuesto son: grupos hidroxilo ($3500 - 3200 \text{ cm}^{-1}$), grupos alquílicos ($3000 - 2840 \text{ cm}^{-1}$ y $1460 - 1350 \text{ cm}^{-1}$), grupos amido (1655 cm^{-1} y 1580 cm^{-1}), grupos amino (1312 cm^{-1}), enlaces Si-O-Si ($1110 - 1000 \text{ cm}^{-1}$) y enlaces -C-Si-O así como Si-CH₃ a 1270 cm^{-1} y a 770 cm^{-1} respectivamente.

Tabla 10. Asignación de señales en el espectro FTIR de la película de MeTHEOS-QUI a 25 °C.

MeTHEOS-QUI a 25°C								
Pico (cm⁻¹)	3500-3200	2976	3000-2840	1655	1580	1459	1421	1381
Grupo	-OH estiramiento	-CH ₃ estiramiento	-CH estiramiento	Amida I	Amida II	-CH ₂ deformación	-CH ₂ - flexión y CH ₃ deformación	-CH ₃ deformación y CH flexión
Pico (cm⁻¹)	1312	1270	1110-1000	893	857	769		
Grupo	Amina	-C-Si-O	-Si-O-Si- y/o -Si-O-C	Anillo estiramiento	-Si-OH o COC estiramiento	-Si-CH ₃		

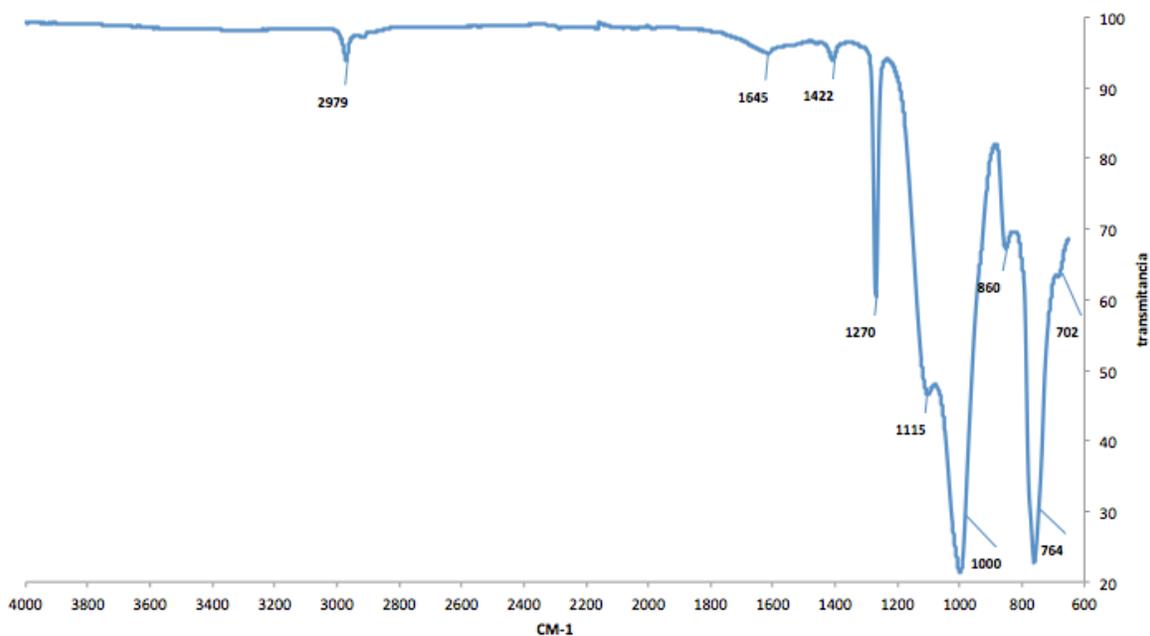


Figura 113. Espectro FTIR de la película MeTHEOS-QUI a 350 °C

En la **figura 113** se observa el espectro FTIR tomado a una película de MeTHEOS-QUI que fue llevada a 350 °C, se observan sus señales características (**Tabla 11**). Se nota un cambio importante en los grupos funcionales del compuesto si se compara con el espectro de la película a 25 °C, existiendo la degradación del material o una parte de éste, las principales diferencias son la desaparición de las señales características de los grupos hidroxilo de la molécula, así como de algunas de las señales características de los grupos alquílicos y de los grupos amido y amino. Los grupos que esencialmente contiene este compuesto son: grupos alquílicos (2979 cm^{-1} y 1422 cm^{-1}), enlaces Si-O-Si ($1115 - 1000\text{ cm}^{-1}$) y enlaces -C-Si-O a 1270 cm^{-1} .

Tabla 11. Asignación de señales en el espectro FTIR de la película de MeTHEOS -QUI a 350 °C.

MeTHEOS-QUI a 350°C								
Pico (cm ⁻¹)	2979	1645	1422	1270	1115	1110-1000	860	764
Grupo	-CH ₃ estiramiento	Amida I	-CH ₂ - flexión y CH ₃ deformación	-C-Si-O	-Si-O-Si-	-Si-O-Si- y/o -Si-O-C	-Si-OH o COC estiramiento	-Si-CH ₃
Pico (cm ⁻¹)	702							
Grupo	Silicatos - SiO ₂							

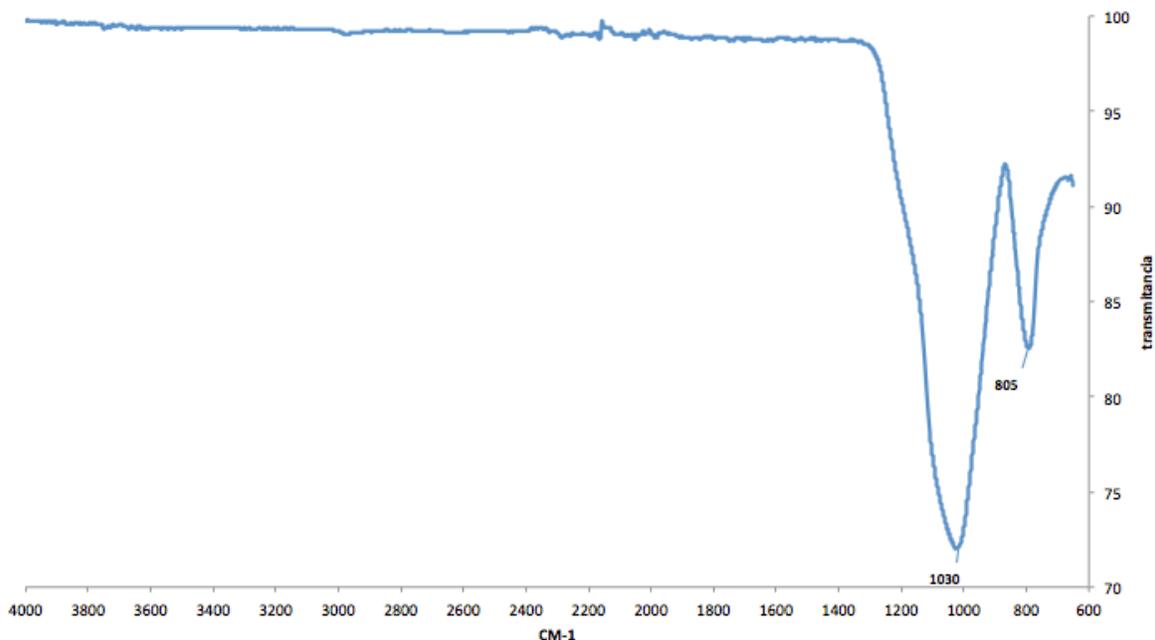


Figura 114. Espectro FTIR de la película MeTHEOS-QUI a 700 °C

En la [figura 114](#) se observa el espectro FTIR tomado a una película de MeTHEOS-QUI que fue llevada a 700 °C. En [la Tabla 12](#), se presentan las señales características de la película llevada a 700 °C. Las principales diferencias con respecto al espectro en donde la película fue llevada a 25 °C son la desaparición de las señales características de los grupos hidroxilo de la molécula, así como de las señales características de los grupos alquílicos, enlaces -C-Si-O y de los grupos amido y amino. Los grupos que esencialmente contiene este compuesto son: enlaces Si-O-Si ($1110 - 1000 \text{ cm}^{-1}$) y a 805 cm^{-1} .

Este espectro es muy similar al espectro de la película de MeTHEOS-QUI llevada a 600 °C, en ambos casos se observa la degradación marcada del material, quedando solo las partes inorgánicas del mismo. La diferencia entre el espectro de la película llevada a 700 °C y el espectro de la película llevada a 600 °C es la desaparición de la señal a 1270 cm^{-1} .

Tabla 12. Asignación de señales en el espectro FTIR de la película de MeTHEOS –QUI a 700 °C.

MeTHEOS-QUI a 700°C		
Pico (cm^{-1})	1110-1000	805
Grupo	-Si-O-Si- y/o -Si-O-C	Silicatos -Si-CH ₃

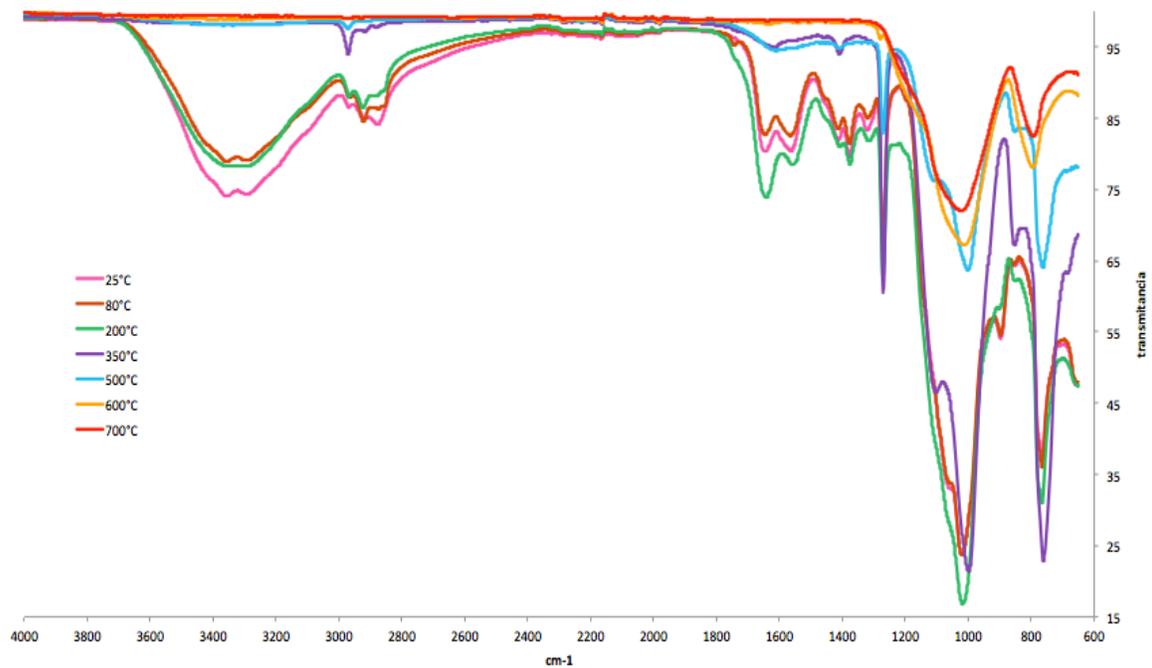


Figura 115. Comparación de espectros FTIR de películas de MeTHEOS-QUI de 25 °C a 700 °C

En la figura 115 se observa la comparación de los espectros FTIR-ATR de películas de MeTHEOS llevadas a distintas temperaturas (25-700 °C), en donde se muestra que las películas que fueron llevadas de 25 a 200 °C son muy similares. Ya en el espectro tomado luego de someter la película a 350 °C, se van detectando las mayores diferencias comparando con el espectro a temperatura ambiente. Finalmente, los espectros de las películas llevadas a 600 °C y 700 °C son igualmente muy similares, la principal diferencia entre el espectro de la película llevada a 700 °C y el espectro de la película llevada a 600 °C es la desaparición de la señal a 1270 cm^{-1} .

Se puede concluir que para los dos casos THEOS-QUI y MeTHEOS-QUI la temperatura en la que la estructura comienza a cambiar o a degradarse es a 350 °C. Antes de esta temperatura los espectros son básicamente los mismos y después de esta temperatura empiezan a haber modificaciones en las bandas si se comparan con los espectros FTIR originales.

7.2.12 Análisis térmicos de THEOS, MeTHEOS, quitosano e híbridos silanos-quitosano

Con el fin de conocer más sobre el comportamiento térmico de los materiales, se realizaron análisis térmicos por TGA/DSC/DTA. Los termogramas son presentados y discutidos (Figura 116-121). El método empleado fue el de rampa de calentamiento de 0 a 1000 °C utilizando aproximadamente 1 mg de muestra y el peso de la celda (peso constante) fue de 1.262 mg. Los análisis fueron realizados bajo atmósfera de aire.

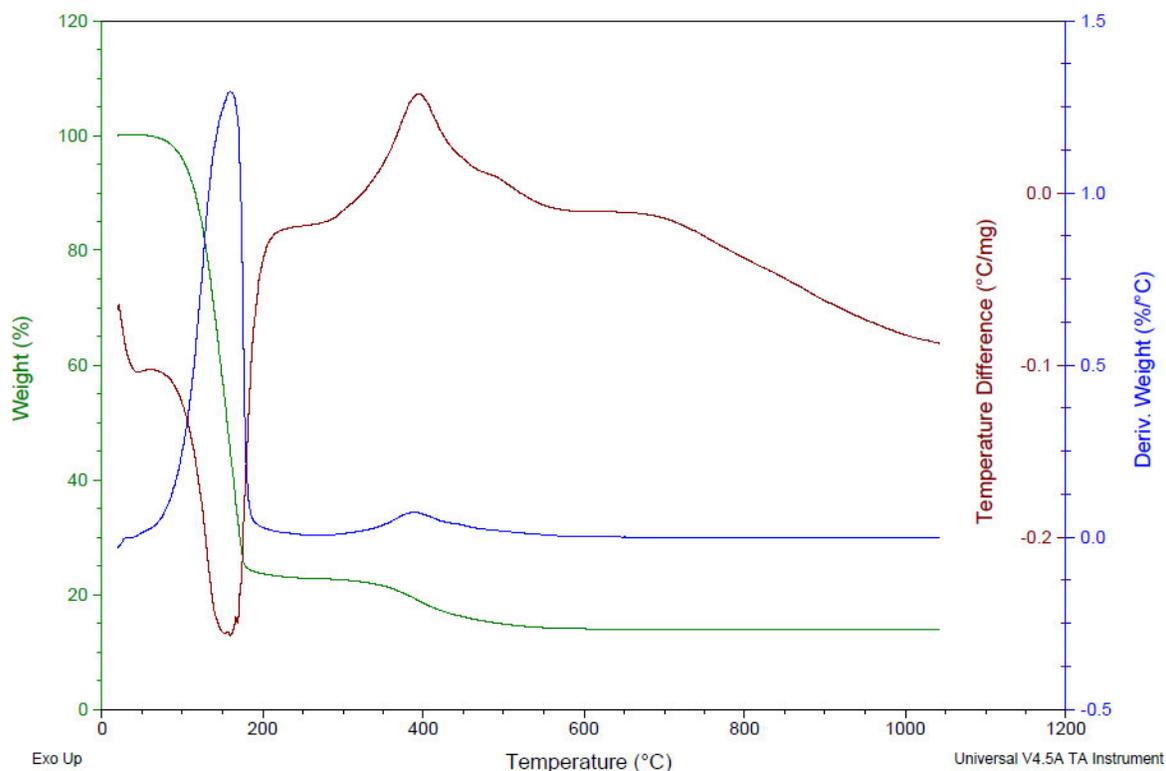


Figura 116. Análisis Térmicos (TGA/DSC/DTA) de THEOS

En la figura 116 se muestra el termograma que corresponde al análisis térmico del THEOS (línea verde se refiere al TGA, la azul al DSC y la roja al DTA). Existen 2 pérdidas de peso considerables, una entre 25-200 °C, que se refiere a una pérdida de humedad, teniendo su temperatura máxima (Tmax) en 175 °C, que es la más prominente, ya que se pierde casi un 80% del peso total del compuesto. También puede deberse a la pérdida de los grupos etilenglicol que rodean al núcleo de silicio. La otra pérdida de peso se encuentra entre 200 y 500 °C, se asocia con la degradación de la red siloxano del material, con una temperatura máxima de 450 °C, considerando que es a tal temperatura donde ocurre la pirólisis del material. Finalmente, el peso de la muestra permanece más o menos constante al no haber más eventos térmicos significativos.

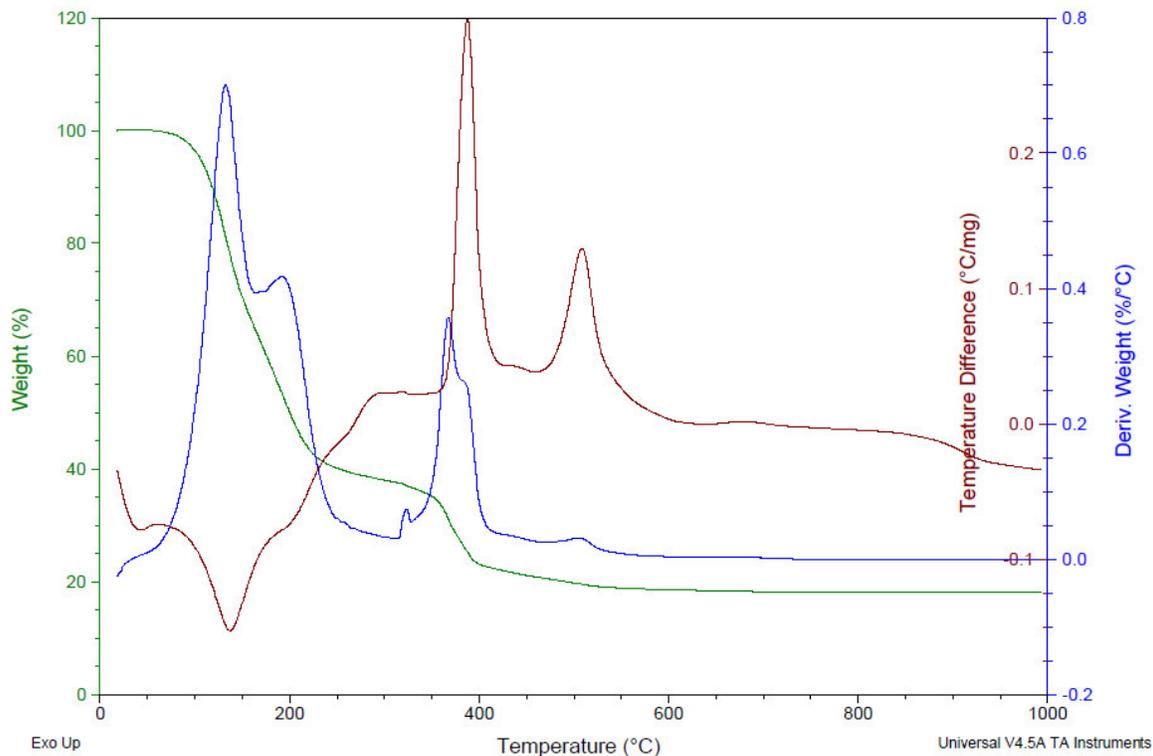


Figura 117. Análisis Térmicos (TGA/DSC/DTA) de MeTHEOS

En la **figura 117** se presenta el termograma del MeTHEOS, (la línea verde se refiere al TGA, la azul al DSC y la roja al DTA), en donde hay 3 pérdidas de peso notorias: Entre los 25 y los 200 °C hay una que se debe a pérdida de humedad, teniendo una Tmax en 125 y en 175 °C.

Entre 200 y 375 °C existe otra pérdida de peso muy pequeña con una Tmax a 360 °C, pudiéndose deber a pérdida temprana de materia orgánica. Posteriormente, entre 375 a 400 °C que puede deberse a la pérdida de la materia orgánica del material, pudiendo hablar de los grupos etilenglicol que rodean al núcleo de Si-O, teniendo una Tmax a 390 °C, muy probablemente también a la pérdida del grupo metilo unido al silicio.

Finalmente a 500 °C hay una reacción que puede deberse a la pirólisis del material o a la degradación de la red siloxano, sin pérdida de peso importante.

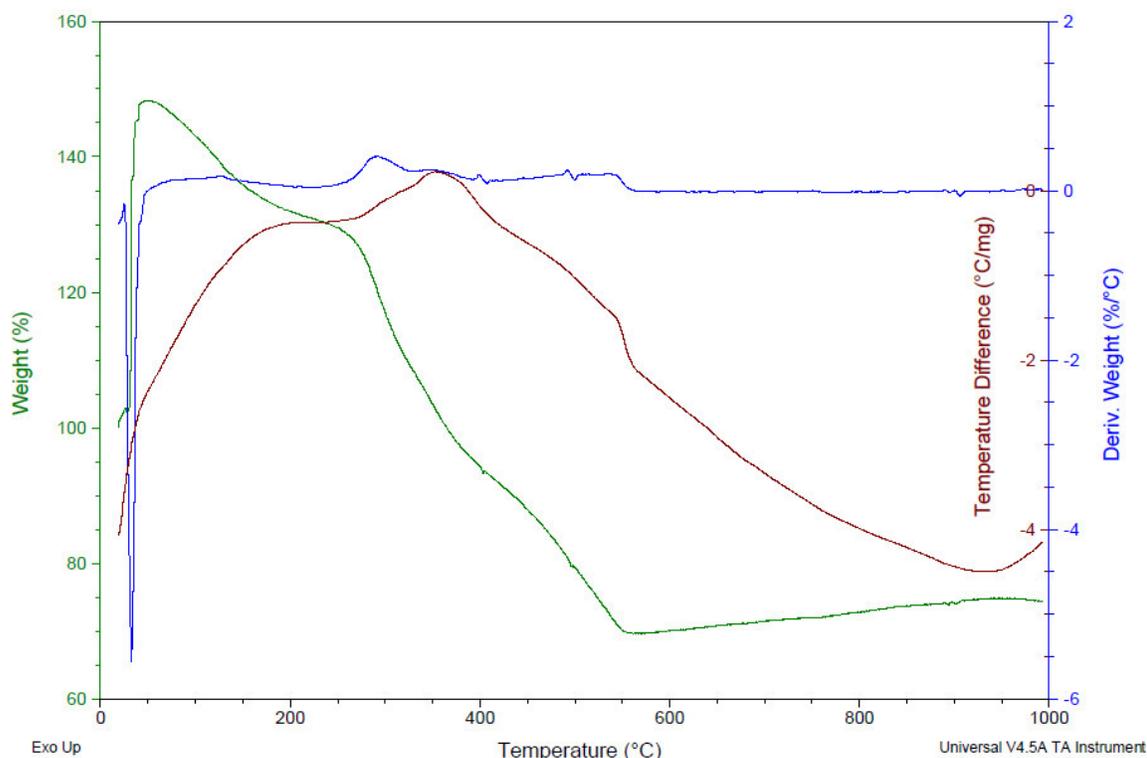


Figura 118. Análisis Térmicos (TGA/DSC/DTA) de la película de Quitosano

En la **figura 118** se muestra el termograma que corresponde a la película de quitosano (la línea verde se refiere al TGA, la azul al DSC y la roja al DTA) que presenta 3 pérdidas de peso, la primera de 25 a 200 °C la cual se pudiera atribuir a la pérdida de agua, sin embargo, pudiera representar un artefacto. La segunda de 200 a 400 °C la cual se debe a la desintegración de las cadenas de quitosano a través del proceso de depolimerización teniendo una temperatura máxima de 350 °C. La última de 400 a 600 °C, la cual se asocia a la pirólisis del material. Debe señalarse que la Tg (Temperatura de transición vítrea) del quitosano se encuentra a 140-150 °C, lo que significa que dicha Tg es menor a la temperatura de depolimerización, lo que es razonable pues en la Tg las moléculas del compuesto se ordenan de diferente manera o dicho de otra forma se “desordenan” y posteriormente, si se sigue calentando, se rompen enlaces y se presenta la degradación térmica de las macromoléculas. La Tg es muy poco visible, lo que significa que no todas las cadenas del compuesto se desordenan y de ahí que el pico de depolimerización sea poco intenso, en comparación con los casos que se observaron más adelante de THEOS-QUI y MeTHEOS-QUI. Debe señalarse así mismo, que de acuerdo a reportes de la literatura, se sabe que la depolimerización del quitosano ocurre a 317 °C, lo que va acorde a lo encontrado en el termograma presentado (**Figura 121**). Se ha considerado que para contar con una interpretación más precisa del termograma es necesario determinar el peso molecular del quitosano empleado, siendo éste un experimento que por el momento ha quedado pendiente de realizar.

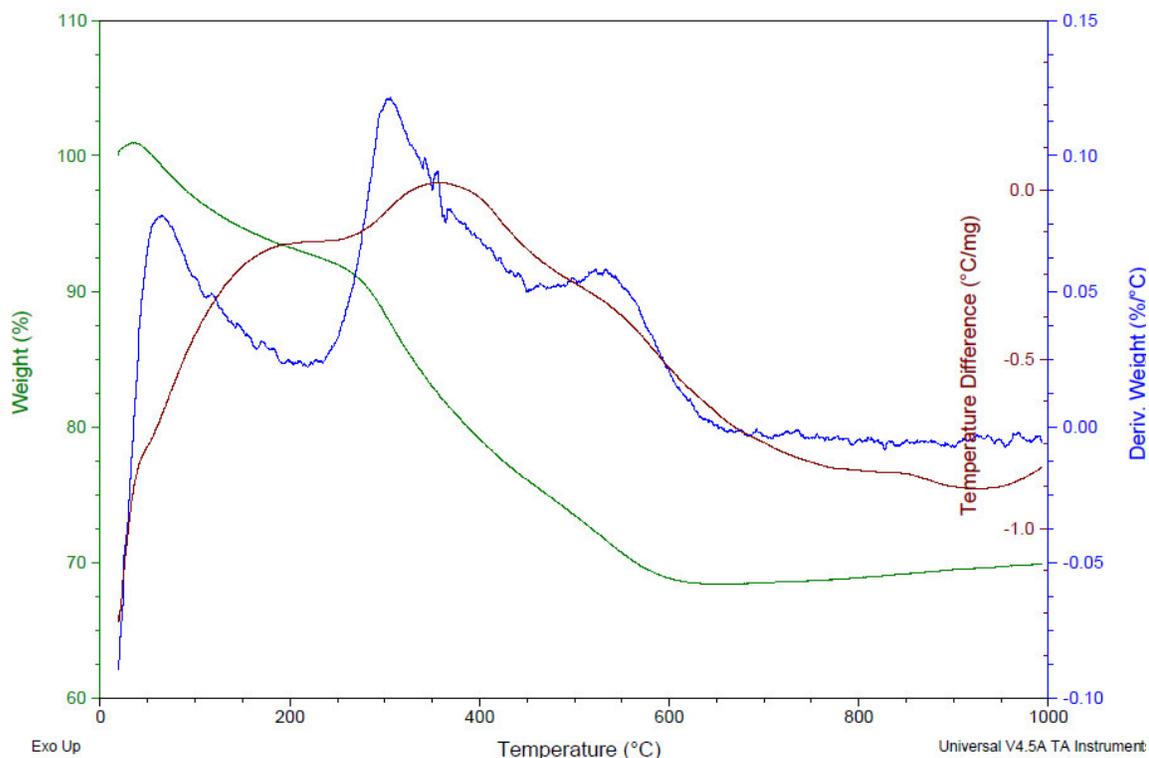


Figura 119. Análisis Térmicos (TGA/DSC/DTA) de la película THEOS-Quitosano

En la **figura 119** se observa (la línea verde se refiere al TGA, la azul al DSC y la roja al DTA) pérdida de peso entre los 25 y los 200 °C la cual se puede asociar a la pérdida de humedad, con una temperatura máxima a 75 °C, además existe otra pérdida de peso, entre los 200 y los 400 °C la cual, en acuerdo al termograma previo, se asocia con la depolimerización del quitosano, con una temperatura máxima de 350 °C. Finalmente existe otra pérdida de peso entre los 400 y los 600 °C la cual se debe a una reacción exotérmica, que se asocia a la degradación de la red siloxano, siendo 550 °C la temperatura máxima. A partir de esta temperatura se considera, que esta ocurriendo una pirólisis, siendo este un dato congruente con la literatura y a la vez con el experimento efectuado previamente de la degradación térmica de los híbridos.

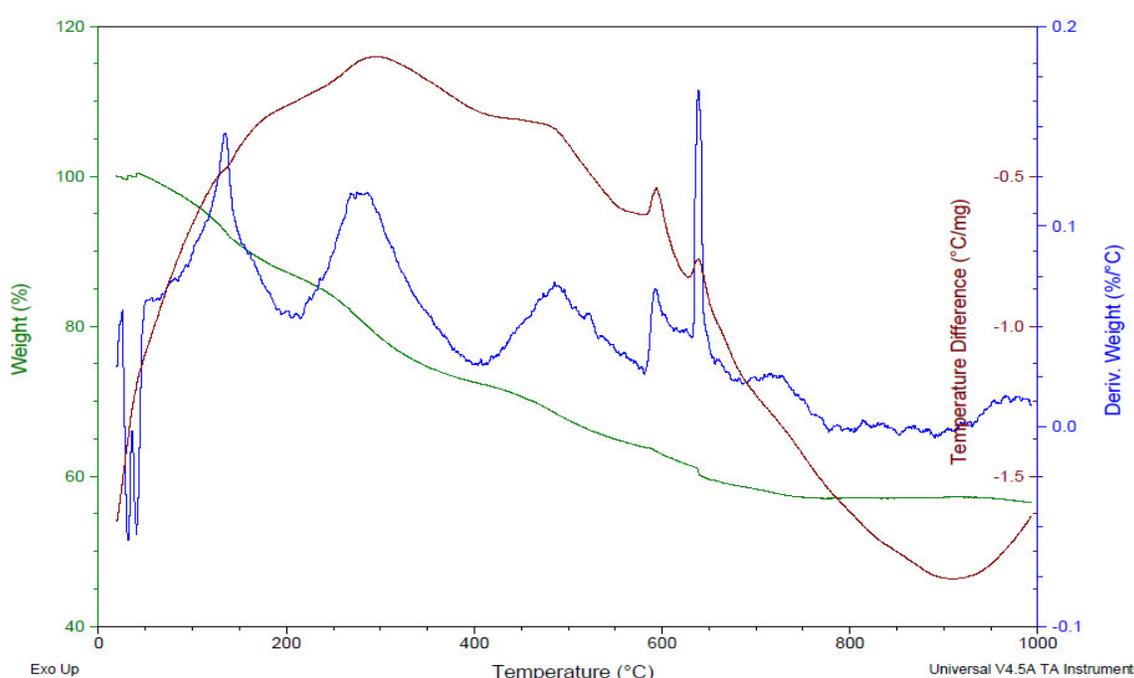


Figura 120. Análisis Térmicos (TGA/DSC/DTA) de la película MeTHEOS-Quitosano

En la figura 120 se observan los análisis térmicos realizados a la película MeTHEOS-QUI (la línea verde se refiere al TGA, la azul al DSC y la roja al DTA). El termograma indica una pérdida de peso constante desde los 25 hasta aproximadamente los 800 °C. De los 25 a los 175 °C la pérdida de humedad de la película, que se puede explicar por una mayor retención de humedad respecto a las otras películas estudiadas. La reacción exotérmica a 175 °C puede deberse a la pérdida de materia orgánica por parte del quitosano en acuerdo con el experimento de degradación térmica de los híbridos. De 175 a 300 °C existe una pérdida de peso referente a la depolimerización del quitosano, siendo 300 °C la temperatura máxima. Por otro lado, entre 300 y 550 °C, con temperatura máxima de 350 °C, se presenta otra pérdida de peso que puede deberse a la pirólisis de la materia orgánica.

En 600 y 650 °C hay otras reacciones exotérmicas que se pueden deber a la degradación de la parte inorgánica de la molécula, justo como es observado en el espectro FTIR del MeTHEOS sometido a 600 °C (Figura 115), lo mismo sucede de 600 a 800 °C donde hay una pérdida de peso constante que puede deberse a las mismas reacciones de la red siloxano referida. Dentro de lo complejo del termograma, se considera que existe una posible Tg a 200 °C en la película de MeTHEOS-QUI. En general se propone que puede existir una cinética de depolimerización “muy lenta” pero a la vez, un fragmento del compuesto más expuesto a la pirólisis que en el caso de THEOS-QUI, posiblemente por la presencia de más especies orgánicas. Puede decirse que esto es congruente con el experimento de degradación térmica de los híbridos ya que como se observó en el espectro FTIR/ATR del THEOS-QUI a los 600 °C (Figura 111) éste pierde casi toda su intensidad de las bandas correspondientes, mientras que el espectro FTIR/ATR del MeTHEOS-QUI a 700 °C (Figura 114) aún conserva las bandas que corresponden a la parte inorgánica de la molécula.

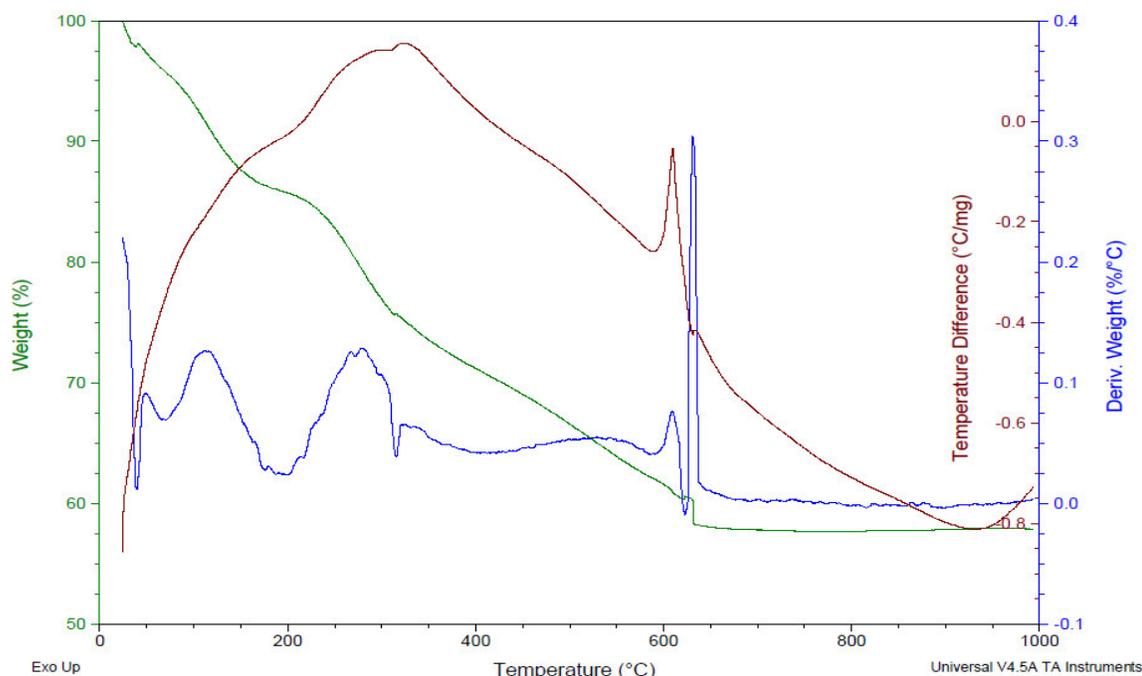


Figura 121. Análisis Térmicos (TGA/DSC/DTA) de la película THEOS-MeTHEOS-Quitosano

Se consideró también realizar análisis térmicos a la película del híbrido THEOS-MeTHEOS-quitosano. El termograma se ilustra en la figura 121 (la línea verde se refiere al TGA, la azul al DSC y la roja al DTA). Como en los casos anteriores, se observan al menos 3 pérdidas de peso, la primera va desde 25 a 200 °C la cual se puede deber a pérdida de humedad de la película, ubicando la temperatura máxima a 125 °C. La segunda va desde los 200 a los 300 °C la cual se debe a una reacción exotérmica, en donde ocurre la depolimerización del quitosano (275 °C de temperatura máxima). Finalmente, la tercera pérdida de peso desde los 300 a los 600 °C asociada con la degradación de la red siloxano en donde la T_{max} es de 575 °C. Se propone que las reacciones que se dan a 600 y 650 °C se asocian con la fracción proveniente del MeTHEOS, con una probable pirolisis del material en donde la temperatura de descomposición se desplaza a valores mayores a 600 °C, lo que indica una mayor resistencia a la termodegradación. Se considera así mismo, que una posible T_g a 200 °C, lo que puede indicar que el mecanismo de degradación del material sería que al ser la T_g menor a la temperatura de depolimerización y ésta a su vez a la de pirolisis. Debe indicarse que a esta película no se le realizaron estudios de degradación térmica como a las anteriores.

Debe señalarse como conclusión de los análisis térmicos de los híbridos, que se observa un comportamiento general seguido por los materiales, en todos los casos existieron al menos 3 pérdidas de peso, la primera referente a la pérdida de humedad, la segunda a la depolimerización del quitosano y la última a la red siloxano. En acuerdo con los estudios de degradación térmica mostrados a partir de los espectros de FTIR/ATR, se corroboró que las películas que presentan mayor resistencia a la degradación térmica son las que contienen provienen del MeTHEOS. En la Tabla 13 se muestran los resultados condensados de los análisis térmicos.

Tabla 13. Resultados Condensados de Análisis Térmicos a distintos compuestos.

Compuesto /°C	25	50	100	125	150	175	200	225	250	275	300	325	350	375	400	425	450	475	500	525	550	575	600	625	650	675	700	725	750	775	800	825	850	875	900	1000
THEOS	Pérdida de Humedad. Tmax 175 °C						Degradación material. Tmax 450 °C																													
METHEOS	Pérdida de Humedad. Tmax 125 y 175 °C						Pérdida de materia orgánica. Tmax 360 y 390 °C						Pirolisis del material. Tmax 500 °C																							
Quitosano	Pérdida de Humedad. Tg 140 °C						Depolimerización de quitosano. Tmax 350 °C						Pirolisis del material. Tmax 425, 570 y 590 °C																							
THEOS-Quitosano	Pérdida de Humedad. Tmax 75 °C						Depolimerización de quitosano. Tmax 350 °C						Degradación red siloxano. Tmax 550 °C						Pirolisis del material																	
MeTHEOS-Quitosano	Pérdida de Humedad						Depolimerización de quitosano. Tmax 300 °C						Pérdida de materia orgánica. Tmax 350 °C						Pirolisis del material. Tmax 600 y 650 °C																	
THEOS-MeTHEOS-Quitosano	Pérdida de Humedad. Tmax 125 °C						Depolimerización de quitosano. Tmax 275 °C						Degradación red siloxano. Tmax 575 °C						Pirolisis del material. Tmax 600 y 650 °C																	

7.3 Aplicación de las formulaciones híbridas silanos-quitosano a materiales pétreos silíceos y calcáreos y la evaluación de su desempeño.

Esta etapa de la investigación, se dirigió a concretar la propuesta que tiene como objetivo el empleo de las formulaciones THEOS-quitosano y MeTHEOS-quitosano como consolidante e hidrofugante, en el campo de la conservación de materiales constructivos silíceos y calcáreos de bienes inmuebles patrimoniales. Se discuten los resultados al aplicar las formulaciones base agua, con lo que se elimina el uso de disolventes orgánicos. Así mismo, se evaluó el desempeño de las formulaciones en la conservación de materiales calcáreos, materiales en los que los alcoxisilanos tales como el TEOS no son compatibles, empleando diferentes métodos de análisis contrastando a los materiales tratados con los sin tratar, empleando a estos como referencia.

Los materiales seleccionados para llevar al cabo la aplicación (canterías rosas de los monumentos al General Sóstenes Rocha, de la cantería de las portadas laterales del templo del Oratorio de San Felipe Neri (Templo de la Compañía) y el caliche (material constructivo de origen calcáreo empleado en el sitio arqueológico Cerro de Los Remedios), fueron tratados tanto para propósitos de consolidación como de protección de la superficie del acceso al agua (hidrofugación) por el método de impregnación con brocha en una sola cara del material empleando para ello las formulaciones THEOS-QUI y MeTHEOS-QUI (Figura 122). Esto se logró de manera adecuada cubriendo toda la superficie visible de una cara de la piedra.



1. Impregnar con brocha la superficie de la piedra



2. Esperar a que se absorba la formulación y repetir proceso

Figura 122. Proceso de impregnación con brocha empleando las formulaciones para consolidar y/o hidrofugar los materiales pétreos silíceos y calcáreos

Se realizaron algunas pruebas de aplicación con spray, aunque se consideró que para el propósito del estudio, la impregnación con brocha resultó más efectiva lo que deberá corroborarse posteriormente a partir de la emisión de fluorescencia que intrínsecamente presenta el quitosano, propiedad que se conserva en el híbrido como se demostró en sección anterior. Se considera que esta propiedad puede ser indicativa del grado de dispersión y de penetración tanto del consolidante como del hidrofugante, aspecto pendiente por evaluar en futuras investigaciones. De igual manera, otra prueba que puede ser igualmente valiosa lo es la velocidad de pulsos ultrasónica (VPU).

7.3.1 Caracterización de los materiales pétreos sin tratar y tratados con las formulaciones conservadoras pétreas

7.3.1.1 Análisis por SEM y EDX

Con el fin de observar los cambios en la morfología de las muestras sometidas a tratamiento con respecto a las muestras sin tratar y a la vez determinar la composición superficial, se realizaron análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) y por espectroscopía de dispersión de rayos X (EDX). Los resultados se muestran en las [Tablas 14- 16](#). Las micrografías fueron obtenidas a tres magnificaciones, ilustradas en la tabla en orden descendente 10000X, 5000X y 1000X).

Tabla 14. Análisis SEM/EDX de Caliche sin tratamiento, con consolidante y con hidrofugante.

Caliche																																																																																																																																
Sin tratamiento	Con consolidante	Con hidrofugante																																																																																																																														
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Series</th> <th>unn. [wt. %]</th> <th>C norm. [wt. %]</th> <th>C Atom. [at. %]</th> <th>C Error (3 Sigma) [wt. %]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Calcium</td> <td>K-series</td> <td>31.69</td> <td>37.45</td> <td>18.64</td> <td>3.37</td> </tr> <tr> <td>Oxygen</td> <td>K-series</td> <td>41.96</td> <td>49.58</td> <td>61.80</td> <td>16.88</td> </tr> <tr> <td>Carbon</td> <td>K-series</td> <td>8.57</td> <td>10.12</td> <td>16.81</td> <td>4.18</td> </tr> <tr> <td>Silicon</td> <td>K-series</td> <td>1.52</td> <td>1.79</td> <td>1.27</td> <td>0.32</td> </tr> <tr> <td>Nitrogen</td> <td>K-series</td> <td>0.88</td> <td>1.04</td> <td>1.49</td> <td>1.27</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Total:</td> <td>84.62</td> <td>100.00</td> <td>100.00</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	Element	Series	unn. [wt. %]	C norm. [wt. %]	C Atom. [at. %]	C Error (3 Sigma) [wt. %]	Calcium	K-series	31.69	37.45	18.64	3.37	Oxygen	K-series	41.96	49.58	61.80	16.88	Carbon	K-series	8.57	10.12	16.81	4.18	Silicon	K-series	1.52	1.79	1.27	0.32	Nitrogen	K-series	0.88	1.04	1.49	1.27	Total:		84.62	100.00	100.00		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Series</th> <th>unn. [wt. %]</th> <th>C norm. [wt. %]</th> <th>C Atom. [at. %]</th> <th>C Error (3 Sigma) [wt. %]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Oxygen</td> <td>K-series</td> <td>37.02</td> <td>46.54</td> <td>49.26</td> <td>16.76</td> </tr> <tr> <td>Calcium</td> <td>K-series</td> <td>18.02</td> <td>22.65</td> <td>9.57</td> <td>2.17</td> </tr> <tr> <td>Carbon</td> <td>K-series</td> <td>19.77</td> <td>24.86</td> <td>35.05</td> <td>9.30</td> </tr> <tr> <td>Silicon</td> <td>K-series</td> <td>1.40</td> <td>1.76</td> <td>1.06</td> <td>0.34</td> </tr> <tr> <td>Nitrogen</td> <td>K-series</td> <td>3.33</td> <td>4.19</td> <td>5.07</td> <td>3.61</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Total:</td> <td>79.55</td> <td>100.00</td> <td>100.00</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	Element	Series	unn. [wt. %]	C norm. [wt. %]	C Atom. [at. %]	C Error (3 Sigma) [wt. %]	Oxygen	K-series	37.02	46.54	49.26	16.76	Calcium	K-series	18.02	22.65	9.57	2.17	Carbon	K-series	19.77	24.86	35.05	9.30	Silicon	K-series	1.40	1.76	1.06	0.34	Nitrogen	K-series	3.33	4.19	5.07	3.61	Total:		79.55	100.00	100.00		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Series</th> <th>unn. [wt. %]</th> <th>C norm. [wt. %]</th> <th>C Atom. [at. %]</th> <th>C Error (3 Sigma) [wt. %]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Oxygen</td> <td>K-series</td> <td>36.35</td> <td>46.79</td> <td>45.78</td> <td>13.54</td> </tr> <tr> <td>Carbon</td> <td>K-series</td> <td>25.00</td> <td>32.18</td> <td>41.94</td> <td>9.33</td> </tr> <tr> <td>Calcium</td> <td>K-series</td> <td>10.74</td> <td>13.83</td> <td>5.40</td> <td>1.21</td> </tr> <tr> <td>Silicon</td> <td>K-series</td> <td>1.63</td> <td>2.10</td> <td>1.17</td> <td>0.30</td> </tr> <tr> <td>Nitrogen</td> <td>K-series</td> <td>3.97</td> <td>5.11</td> <td>5.71</td> <td>2.54</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Total:</td> <td>77.68</td> <td>100.00</td> <td>100.00</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	Element	Series	unn. [wt. %]	C norm. [wt. %]	C Atom. [at. %]	C Error (3 Sigma) [wt. %]	Oxygen	K-series	36.35	46.79	45.78	13.54	Carbon	K-series	25.00	32.18	41.94	9.33	Calcium	K-series	10.74	13.83	5.40	1.21	Silicon	K-series	1.63	2.10	1.17	0.30	Nitrogen	K-series	3.97	5.11	5.71	2.54	Total:		77.68	100.00	100.00	
Element	Series	unn. [wt. %]	C norm. [wt. %]	C Atom. [at. %]	C Error (3 Sigma) [wt. %]																																																																																																																											
Calcium	K-series	31.69	37.45	18.64	3.37																																																																																																																											
Oxygen	K-series	41.96	49.58	61.80	16.88																																																																																																																											
Carbon	K-series	8.57	10.12	16.81	4.18																																																																																																																											
Silicon	K-series	1.52	1.79	1.27	0.32																																																																																																																											
Nitrogen	K-series	0.88	1.04	1.49	1.27																																																																																																																											
Total:		84.62	100.00	100.00																																																																																																																												
Element	Series	unn. [wt. %]	C norm. [wt. %]	C Atom. [at. %]	C Error (3 Sigma) [wt. %]																																																																																																																											
Oxygen	K-series	37.02	46.54	49.26	16.76																																																																																																																											
Calcium	K-series	18.02	22.65	9.57	2.17																																																																																																																											
Carbon	K-series	19.77	24.86	35.05	9.30																																																																																																																											
Silicon	K-series	1.40	1.76	1.06	0.34																																																																																																																											
Nitrogen	K-series	3.33	4.19	5.07	3.61																																																																																																																											
Total:		79.55	100.00	100.00																																																																																																																												
Element	Series	unn. [wt. %]	C norm. [wt. %]	C Atom. [at. %]	C Error (3 Sigma) [wt. %]																																																																																																																											
Oxygen	K-series	36.35	46.79	45.78	13.54																																																																																																																											
Carbon	K-series	25.00	32.18	41.94	9.33																																																																																																																											
Calcium	K-series	10.74	13.83	5.40	1.21																																																																																																																											
Silicon	K-series	1.63	2.10	1.17	0.30																																																																																																																											
Nitrogen	K-series	3.97	5.11	5.71	2.54																																																																																																																											
Total:		77.68	100.00	100.00																																																																																																																												

De acuerdo a las microfografías que se presentan, se observan algunos cambios en la morfología de la superficie de la muestra sin tratar. Al compararla con la tratada con el consolidante, en ésta la morfología es más fina mostrando menos disgregación entre las partículas, que es congruente con la función del consolidante. Respecto a la muestra hidrofugada, la superficie es aún más uniforme

con la apariencia de un gel recubriendo dicha superficie lo cual es propio del tratamiento cuya finalidad es reducir la porosidad para limitar el acceso del agua.

Con respecto a los análisis EDX hubo cambios en la concentración de los elementos más significativos presentes en la muestra y que son calcio, silicio, oxígeno, carbono y nitrógeno, y que se representan en la [figura 123](#).

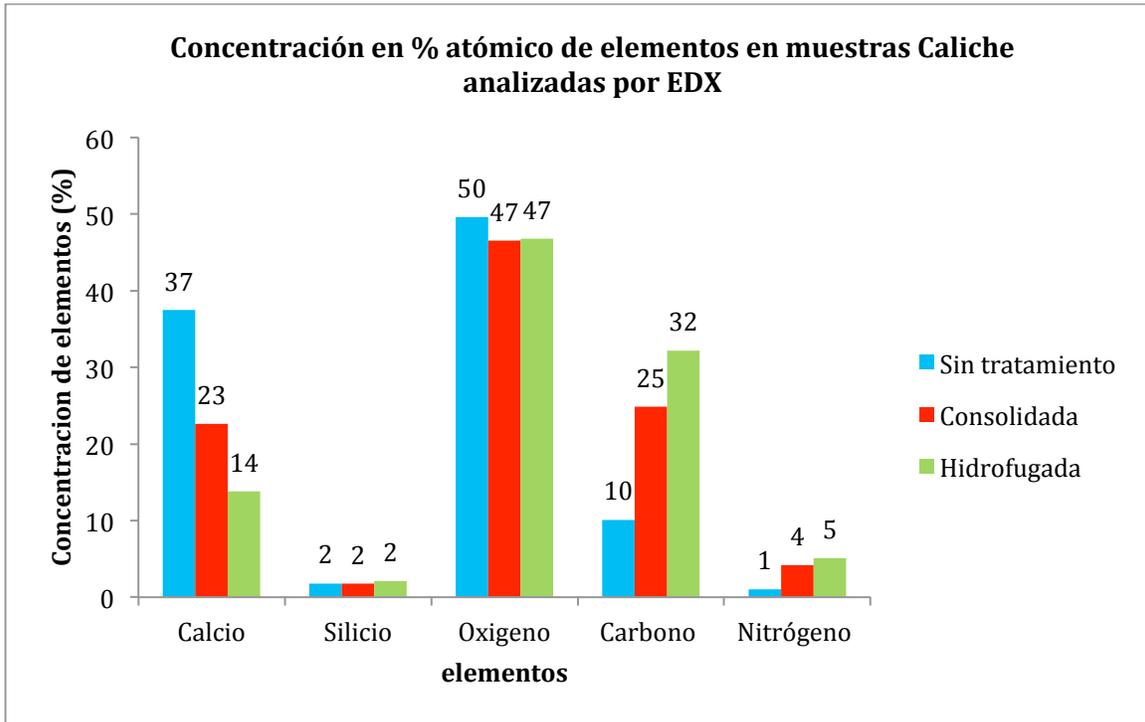


Figura 123. Gráfico del concentración de % atómico de elementos en muestras de piedra Caliche analizadas por EDX

En las tres muestras (sin tratar, consolidada e hidrofugada) la concentración de silicio y oxígeno permanece más o menos constante, mientras que en las muestras tratadas se observa una disminución de calcio en la superficie, debido al recubrimiento que está teniendo la piedra. Por esta misma causa se observa un aumento de carbono y nitrógeno en la superficie, esto con respecto a la muestra referencia, comportamiento esperado. En la muestra hidrofugada, la concentración de carbono es mayor ya que los grupos metilo provenientes del MeTHEOS se orientan hacia la superficie. Se observa una pequeña señal de nitrógeno en la muestra caliche sin tratar, que puede deberse a que la señal de EDX característica para calcio está muy cercana a la señal característica para el nitrógeno, lo cual más bien se debe a un falso positivo.

Tabla 15. Análisis SEM/EDX de Compañía sin tratamiento, con consolidante y con hidrofugante.

Compañía																																																																																																																				
Sin tratamiento	Con consolidante	Con hidrofugante																																																																																																																		
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Series</th> <th>unn. [wt.%]</th> <th>norm. [wt.%]</th> <th>Atom. [at.%]</th> <th>C Error (3 Sigma) [wt.%]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Oxygen</td> <td>K-series</td> <td>23.96</td> <td>50.78</td> <td>56.12</td> <td>10.72</td> </tr> <tr> <td>Silicon</td> <td>K-series</td> <td>13.58</td> <td>28.78</td> <td>18.12</td> <td>1.84</td> </tr> <tr> <td>Carbon</td> <td>K-series</td> <td>7.66</td> <td>16.24</td> <td>23.91</td> <td>5.10</td> </tr> <tr> <td>Calcium</td> <td>K-series</td> <td>1.98</td> <td>4.20</td> <td>1.85</td> <td>0.44</td> </tr> <tr> <td colspan="6">Total: 47.19 100.00 100.00</td> </tr> </tbody> </table>	Element	Series	unn. [wt.%]	norm. [wt.%]	Atom. [at.%]	C Error (3 Sigma) [wt.%]	Oxygen	K-series	23.96	50.78	56.12	10.72	Silicon	K-series	13.58	28.78	18.12	1.84	Carbon	K-series	7.66	16.24	23.91	5.10	Calcium	K-series	1.98	4.20	1.85	0.44	Total: 47.19 100.00 100.00						<table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Series</th> <th>unn. [wt.%]</th> <th>norm. [wt.%]</th> <th>Atom. [at.%]</th> <th>C Error (3 Sigma) [wt.%]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Oxygen</td> <td>K-series</td> <td>32.17</td> <td>55.31</td> <td>63.81</td> <td>12.98</td> </tr> <tr> <td>Silicon</td> <td>K-series</td> <td>21.06</td> <td>36.21</td> <td>23.80</td> <td>2.73</td> </tr> <tr> <td>Carbon</td> <td>K-series</td> <td>4.02</td> <td>6.90</td> <td>10.61</td> <td>3.16</td> </tr> <tr> <td>Calcium</td> <td>K-series</td> <td>0.20</td> <td>0.34</td> <td>0.16</td> <td>0.16</td> </tr> <tr> <td>Nitrogen</td> <td>K-series</td> <td>0.72</td> <td>1.23</td> <td>1.62</td> <td>1.01</td> </tr> <tr> <td colspan="6">Total: 58.17 100.00 100.00</td> </tr> </tbody> </table>	Element	Series	unn. [wt.%]	norm. [wt.%]	Atom. [at.%]	C Error (3 Sigma) [wt.%]	Oxygen	K-series	32.17	55.31	63.81	12.98	Silicon	K-series	21.06	36.21	23.80	2.73	Carbon	K-series	4.02	6.90	10.61	3.16	Calcium	K-series	0.20	0.34	0.16	0.16	Nitrogen	K-series	0.72	1.23	1.62	1.01	Total: 58.17 100.00 100.00						<table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Series</th> <th>unn. [wt.%]</th> <th>norm. [wt.%]</th> <th>Atom. [at.%]</th> <th>C Error (3 Sigma) [wt.%]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Oxygen</td> <td>K-series</td> <td>38.35</td> <td>55.54</td> <td>62.86</td> <td>14.31</td> </tr> <tr> <td>Silicon</td> <td>K-series</td> <td>23.64</td> <td>34.23</td> <td>22.07</td> <td>3.01</td> </tr> <tr> <td>Carbon</td> <td>K-series</td> <td>5.91</td> <td>8.55</td> <td>12.89</td> <td>3.56</td> </tr> <tr> <td>Nitrogen</td> <td>K-series</td> <td>1.16</td> <td>1.68</td> <td>2.17</td> <td>1.13</td> </tr> <tr> <td colspan="6">Total: 69.06 100.00 100.00</td> </tr> </tbody> </table>	Element	Series	unn. [wt.%]	norm. [wt.%]	Atom. [at.%]	C Error (3 Sigma) [wt.%]	Oxygen	K-series	38.35	55.54	62.86	14.31	Silicon	K-series	23.64	34.23	22.07	3.01	Carbon	K-series	5.91	8.55	12.89	3.56	Nitrogen	K-series	1.16	1.68	2.17	1.13	Total: 69.06 100.00 100.00					
Element	Series	unn. [wt.%]	norm. [wt.%]	Atom. [at.%]	C Error (3 Sigma) [wt.%]																																																																																																															
Oxygen	K-series	23.96	50.78	56.12	10.72																																																																																																															
Silicon	K-series	13.58	28.78	18.12	1.84																																																																																																															
Carbon	K-series	7.66	16.24	23.91	5.10																																																																																																															
Calcium	K-series	1.98	4.20	1.85	0.44																																																																																																															
Total: 47.19 100.00 100.00																																																																																																																				
Element	Series	unn. [wt.%]	norm. [wt.%]	Atom. [at.%]	C Error (3 Sigma) [wt.%]																																																																																																															
Oxygen	K-series	32.17	55.31	63.81	12.98																																																																																																															
Silicon	K-series	21.06	36.21	23.80	2.73																																																																																																															
Carbon	K-series	4.02	6.90	10.61	3.16																																																																																																															
Calcium	K-series	0.20	0.34	0.16	0.16																																																																																																															
Nitrogen	K-series	0.72	1.23	1.62	1.01																																																																																																															
Total: 58.17 100.00 100.00																																																																																																																				
Element	Series	unn. [wt.%]	norm. [wt.%]	Atom. [at.%]	C Error (3 Sigma) [wt.%]																																																																																																															
Oxygen	K-series	38.35	55.54	62.86	14.31																																																																																																															
Silicon	K-series	23.64	34.23	22.07	3.01																																																																																																															
Carbon	K-series	5.91	8.55	12.89	3.56																																																																																																															
Nitrogen	K-series	1.16	1.68	2.17	1.13																																																																																																															
Total: 69.06 100.00 100.00																																																																																																																				

En la **Tabla 15** se ilustran las micrografías y el análisis EDX de las muestras de cantera de la Compañía sin tratar, consolidada e hidrofugada. Las modificaciones en la morfología son menos apreciables que en el caso anterior, aunque debe considerarse la diferencia en la naturaleza de los materiales, el caliche de naturaleza calcárea y la Compañía de naturaleza silíceo. En la muestra sin

tratamiento se observan relieves más marcados, poros más abiertos y partículas sueltas. Respecto a la porosidad, este material absorbe gran cantidad de agua. La muestra con tratamiento consolidante presenta cierto grado de cohesión entre las partículas, siendo más notorio el efecto del hidrofugante respecto a la reducción de la porosidad así como la superficie recubierta por una película que sirve para aglutinar a las partículas. Si se establece la comparación con el caliche, se puede decir que en éste, es más evidente el desempeño del hidrofugante.

Con respecto a los análisis EDX, los cambios en la concentración en % atómico de los elementos más significativos de la muestra Compañía, como son calcio, silicio, oxígeno, carbono y nitrógeno, se representan en la **figura 124**.

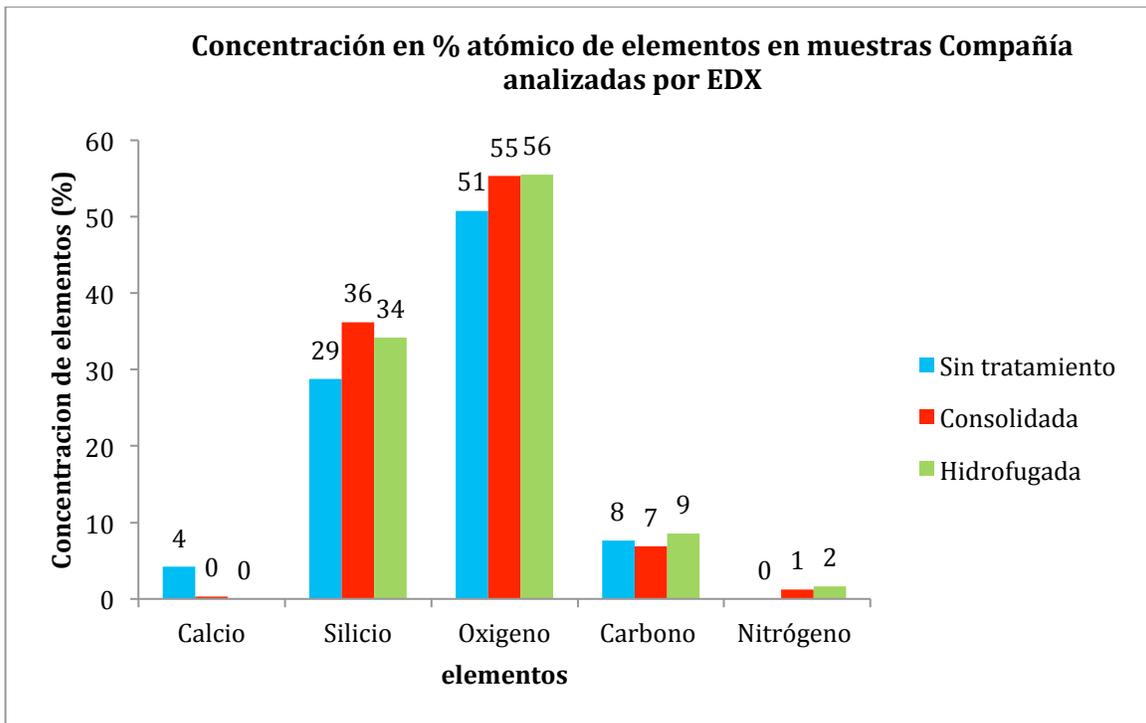


Figura 124. Gráfico de concentración de % atómico de elementos en muestras de piedra Compañía analizadas por EDX

En la **figura 124** se ilustra que en las tres muestras, la concentración de oxígeno permanece más o menos constante, sin embargo sí hay un ligero aumento en la concentración del elemento en las muestras tratadas. El calcio es un elemento muy poco abundante en estas muestras de naturaleza silícea. Como consecuencia del tratamiento consolidante e hidrofugante, hay incremento en el % atómico de silicio y nitrógeno en la superficie de las muestras tratadas con respecto a la muestra sin tratar, comportamiento esperado para estas muestras. El porcentaje de carbono más alto se encuentra en la muestra hidrofugada.

Tabla 16. Análisis SEM/EDX de Sóstenes Rocha sin tratamiento, con consolidante y co hidrofugante.

Sóstenes																																																																																																														
Sin tratamiento	Con consolidante	Con hidrofugante																																																																																																												
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Series</th> <th>unn. [wt. %]</th> <th>C norm. [wt. %]</th> <th>Atom. [at. %]</th> <th>C Error (3 Sigma) [wt. %]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Oxygen</td> <td>K-series</td> <td>28.91</td> <td>55.80</td> <td>65.61</td> <td>11.00</td> </tr> <tr> <td>Silicon</td> <td>K-series</td> <td>18.55</td> <td>35.79</td> <td>23.97</td> <td>2.38</td> </tr> <tr> <td>Carbon</td> <td>K-series</td> <td>3.06</td> <td>5.90</td> <td>9.24</td> <td>2.17</td> </tr> <tr> <td>Calcium</td> <td>K-series</td> <td>1.30</td> <td>2.51</td> <td>1.18</td> <td>0.28</td> </tr> <tr> <td colspan="6">Total: 51.82 100.00 100.00</td> </tr> </tbody> </table>	Element	Series	unn. [wt. %]	C norm. [wt. %]	Atom. [at. %]	C Error (3 Sigma) [wt. %]	Oxygen	K-series	28.91	55.80	65.61	11.00	Silicon	K-series	18.55	35.79	23.97	2.38	Carbon	K-series	3.06	5.90	9.24	2.17	Calcium	K-series	1.30	2.51	1.18	0.28	Total: 51.82 100.00 100.00						<table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Series</th> <th>unn. [wt. %]</th> <th>C norm. [wt. %]</th> <th>Atom. [at. %]</th> <th>C Error (3 Sigma) [wt. %]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Oxygen</td> <td>K-series</td> <td>56.43</td> <td>57.62</td> <td>60.43</td> <td>20.07</td> </tr> <tr> <td>Silicon</td> <td>K-series</td> <td>23.10</td> <td>23.59</td> <td>14.09</td> <td>2.93</td> </tr> <tr> <td>Carbon</td> <td>K-series</td> <td>14.61</td> <td>14.92</td> <td>20.85</td> <td>6.63</td> </tr> <tr> <td>Nitrogen</td> <td>K-series</td> <td>3.79</td> <td>3.87</td> <td>4.63</td> <td>2.37</td> </tr> <tr> <td colspan="6">Total: 97.93 100.00 100.00</td> </tr> </tbody> </table>	Element	Series	unn. [wt. %]	C norm. [wt. %]	Atom. [at. %]	C Error (3 Sigma) [wt. %]	Oxygen	K-series	56.43	57.62	60.43	20.07	Silicon	K-series	23.10	23.59	14.09	2.93	Carbon	K-series	14.61	14.92	20.85	6.63	Nitrogen	K-series	3.79	3.87	4.63	2.37	Total: 97.93 100.00 100.00						<table border="1"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Series</th> <th>unn. [wt. %]</th> <th>C norm. [wt. %]</th> <th>Atom. [at. %]</th> <th>C Error (3 Sigma) [wt. %]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Oxygen</td> <td>K-series</td> <td>37.88</td> <td>49.22</td> <td>46.57</td> <td>14.90</td> </tr> <tr> <td>Carbon</td> <td>K-series</td> <td>23.37</td> <td>29.75</td> <td>38.27</td> <td>10.20</td> </tr> <tr> <td>Silicon</td> <td>K-series</td> <td>12.97</td> <td>16.51</td> <td>9.08</td> <td>1.72</td> </tr> <tr> <td>Nitrogen</td> <td>K-series</td> <td>4.33</td> <td>5.52</td> <td>6.08</td> <td>3.12</td> </tr> <tr> <td colspan="6">Total: 78.55 100.00 100.00</td> </tr> </tbody> </table>	Element	Series	unn. [wt. %]	C norm. [wt. %]	Atom. [at. %]	C Error (3 Sigma) [wt. %]	Oxygen	K-series	37.88	49.22	46.57	14.90	Carbon	K-series	23.37	29.75	38.27	10.20	Silicon	K-series	12.97	16.51	9.08	1.72	Nitrogen	K-series	4.33	5.52	6.08	3.12	Total: 78.55 100.00 100.00					
Element	Series	unn. [wt. %]	C norm. [wt. %]	Atom. [at. %]	C Error (3 Sigma) [wt. %]																																																																																																									
Oxygen	K-series	28.91	55.80	65.61	11.00																																																																																																									
Silicon	K-series	18.55	35.79	23.97	2.38																																																																																																									
Carbon	K-series	3.06	5.90	9.24	2.17																																																																																																									
Calcium	K-series	1.30	2.51	1.18	0.28																																																																																																									
Total: 51.82 100.00 100.00																																																																																																														
Element	Series	unn. [wt. %]	C norm. [wt. %]	Atom. [at. %]	C Error (3 Sigma) [wt. %]																																																																																																									
Oxygen	K-series	56.43	57.62	60.43	20.07																																																																																																									
Silicon	K-series	23.10	23.59	14.09	2.93																																																																																																									
Carbon	K-series	14.61	14.92	20.85	6.63																																																																																																									
Nitrogen	K-series	3.79	3.87	4.63	2.37																																																																																																									
Total: 97.93 100.00 100.00																																																																																																														
Element	Series	unn. [wt. %]	C norm. [wt. %]	Atom. [at. %]	C Error (3 Sigma) [wt. %]																																																																																																									
Oxygen	K-series	37.88	49.22	46.57	14.90																																																																																																									
Carbon	K-series	23.37	29.75	38.27	10.20																																																																																																									
Silicon	K-series	12.97	16.51	9.08	1.72																																																																																																									
Nitrogen	K-series	4.33	5.52	6.08	3.12																																																																																																									
Total: 78.55 100.00 100.00																																																																																																														

En la **Tabla 16** se muestran las micrografías y el análisis EDX de las muestras del monumento a Sóstenes Rocha y los cambios en la morfología de la muestra. El material es mucho menos poroso que el de la Compañía observándose sobre todo a mayores magnificaciones fisuras que son cubiertas por el consolidante y recubiertas por el hidrofugante. Si bien el efecto del consolidante y

del hidrofugante parece similar, el hidrofugante recubre pero a la vez deja poro que permite que la piedra siga manteniendo intercambio de gases con el exterior.

Con respecto a los análisis EDX de la muestra Sóstenes, es evidente el cambio en la concentración de % atómico de los elementos más significativos de la muestra, silicio, oxígeno, carbono y nitrógeno, representados en la [figura 125](#).

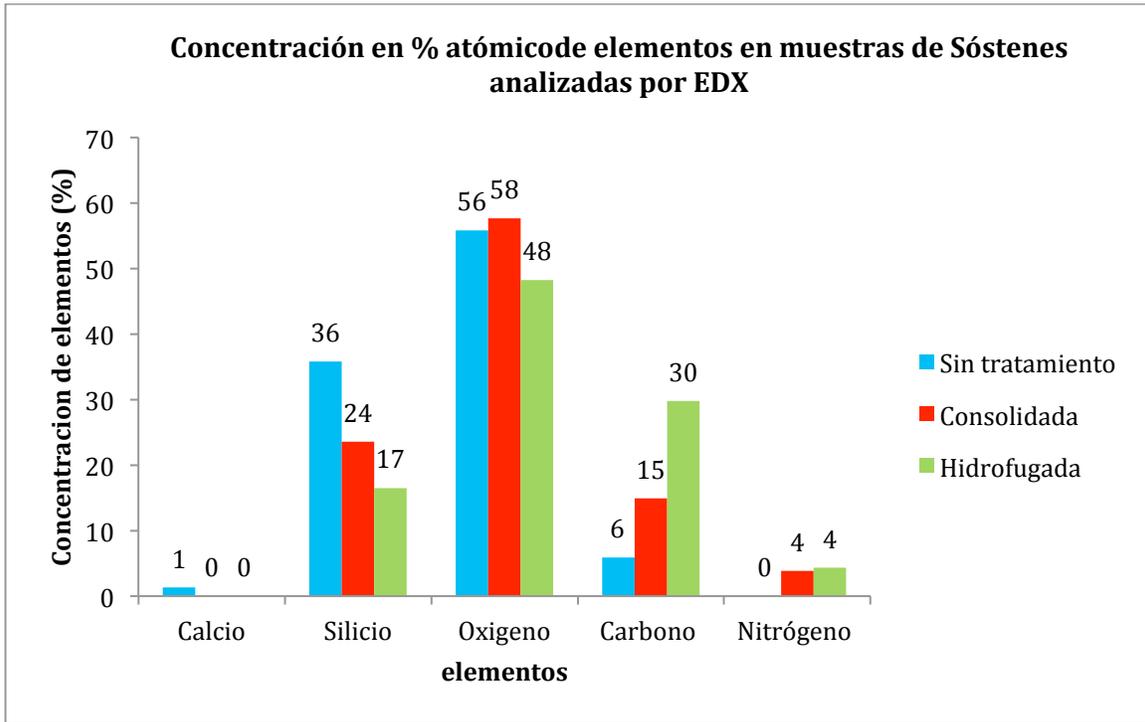


Figura 125. Gráfico de concentración de % atómico de elementos en muestras de piedra Sóstenes analizadas por EDX

En la muestra Sóstenes sin tratamiento, se detecta una muy pequeña cantidad de calcio, contenida originalmente en el material, la cual es recubierta por los tratamientos, razón por la cual esta concentración no es observada con las muestras tratadas. Respecto al silicio, la concentración disminuye en las muestras tratadas, sobre todo en la muestra hidrofugada, este hidrofugante probablemente provee de una capa más gruesa de recubrimiento al material pétreo, en donde la parte de la molécula que contiene silicio interacciona con la piedra por lo que los elementos pertenecientes al quitosano quedan expuestos a la superficie formada.

En las 3 muestras la concentración oxígeno permanece más o menos constante, sin embargo la muestra con hidrofugante es la que tiene menor concentración del elemento respecto al consolidante teniendo que ver seguramente la distribución de este elemento en la red silicio-oxígeno. Se observa así mismo, incremento en el % atómico de carbono y nitrógeno como evidencia de su presencia en el híbrido depositado en el material, siendo mayor la concentración de carbono en el material hidrofugado.

En general, se observa que en todas las piedras, que con el tratamiento consolidante, las partículas disgregadas tienden a ser aglutinadas, tendiendo a mostrar una morfología más compacta, superficies más uniformes, mientras que con el hidrofugante, es evidente el recubrimiento semejante a un gel el que se observa en el material, reduciendo la porosidad o reduciendo de tamaño las fisuras que presenta el material sin tratar. La piedra caliche es la que denota mayor cambio morfológico, al comparar las piedras tratadas con las sin tratar. La piedra Compañía es la que tiene poros y/o grietas más grandes, por lo que los tratamientos tanto consolidante como hidrofugante logran penetrar más en la piedra, esto se puede comprobar debido a que los cambios morfológicos son menores, pero en análisis para la evaluación del desempeño del consolidante e hidrofugante se podrá conocer por los resultados, que las propiedades físicas tales como la dureza y el carácter hidrofóbico, se incrementan de manera importante, mientras que las muestras de Sóstenes y Caliche tiene cambios moderados en comparación con los materiales sin tratar.

Con respecto a los análisis por EDX, en las piedras de Sóstenes y caliche se observa en las muestras tratadas un aumento en el % atómico de los elementos carbono y nitrógeno por lo que se sugiere que la parte del híbrido que queda expuesta a la superficie del material será la correspondiente al quitosano. En el caso del hidrofugante además quedarán expuestas las terminaciones metilo provenientes del silano MeTHEOS, que le confiere el carácter hidrofóbico al material, mientras que la asociada a la red silicio-oxígeno, interactuando con la piedra en función de su naturaleza similar. En el caso del caliche se espera que la interacción del consolidante con dicho material, sea por parte de la amina libre del híbrido silano-quitosano, probablemente por eso se observa un menor aumento de nitrógeno en la superficie al compararlo con la piedra de Sóstenes. Por otra parte, en la piedra Compañía aumenta poco la concentración de carbono en las piedras tratadas, por lo que se piensa que al tener los poros más abiertos o más grandes las formulaciones tienen mayor penetración detectándose en la superficie mayor concentración de silicio. De manera complementaria, se realizó un EDX en distintos campos de la piedra Compañía y de la piedra Sóstenes detectando la presencia de otros elementos tales como hierro, proveniente de la génesis del material, así como potasio, sodio y aluminio, que tienen que ver con la constitución de material feldespático sódico y potásico de los materiales, así como de silicatos derivados del deterioro del mismo material. El aluminio también proviene del portamuestra. La presencia de oro, al recubrimiento que se le dio a las muestras para el análisis.

7.3.1.2 Análisis FTIR/ATR a piedras con tratamiento y sin tratamiento

Con el fin de observar los cambios que ocurrieron en los materiales pétreos después del tratamiento, se realizaron análisis por FTIR con el accesorio ATR antes y después del tratamiento. En la [figura 126](#) podemos observar el espectro FTIR de polvo de la piedra caliche antes de tratar, en la que el espectro prácticamente corresponde a uno de piedra caliza CaCO_3 típico: las señales en 2528, 1799, 1403, 872 y 713 cm^{-1} son características del mineral calcita, las señales entre 1550-1350 y 872 cm^{-1} son características del estiramiento y flexión de los grupos carbonato, mientras

que la señal entre 1100 y 1000 cm^{-1} puede ser correspondiente a vibraciones de flexión de un grupo -OH . [142, 143]

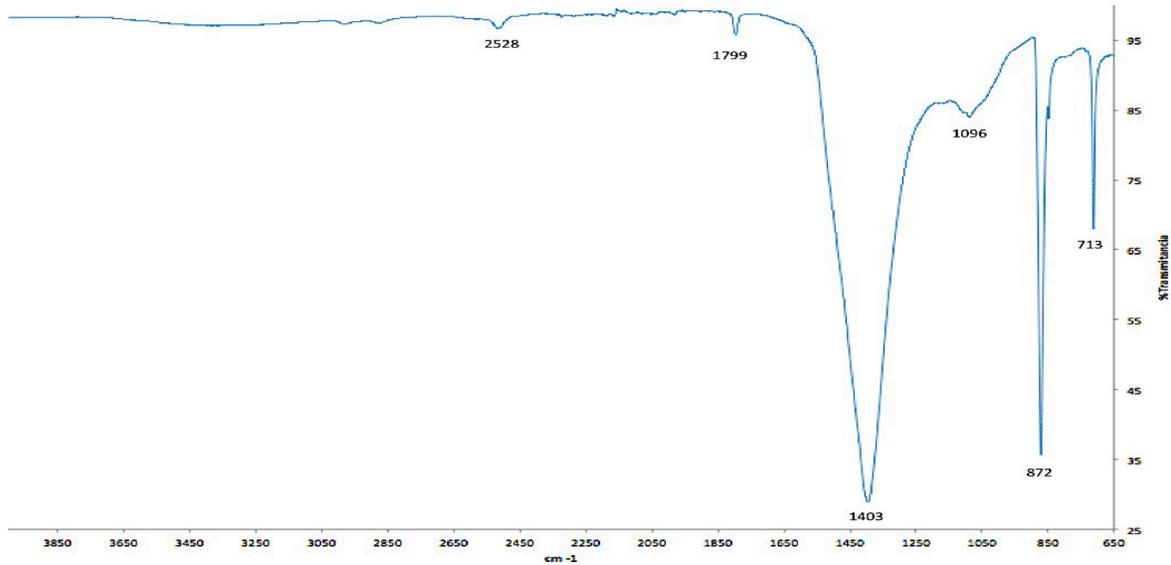


Figura 126. Espectro FTIR-ATR de piedra caliche sin tratar

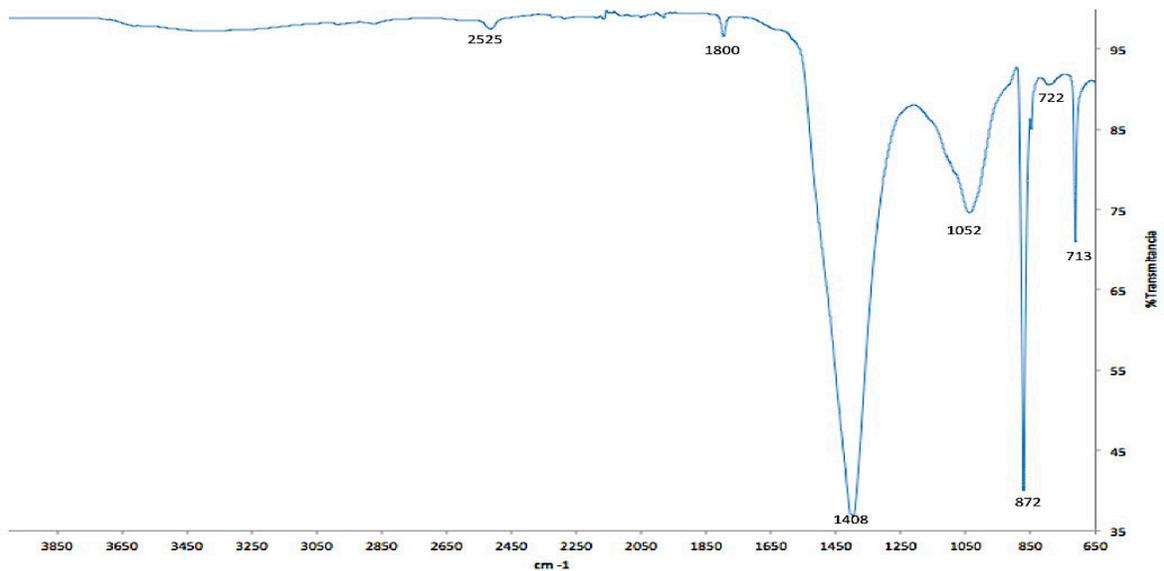


Figura 127. Espectro FTIR-ATR de piedra caliche consolidada

En la **figura 127** se presenta el espectro FTIR del polvo de la piedra caliche después del tratamiento con el consolidante. El espectro observado en la **figura 127**, es muy similar al espectro de la **figura 126**. Se observan las señales características de calcita en 2525, 1800, 1406, 872 y 713 cm^{-1} además de una señal más intensa y con corrimiento de frecuencia (en **figura 126** en 1096 cm^{-1}) en 1052 cm^{-1} , la cual se atribuye a la vibración característica del enlace Si-O-Si perteneciente a la red siloxano del consolidante, al igual que la banda de baja intensidad a 722 cm^{-1} también característica de los enlaces de Si-O.

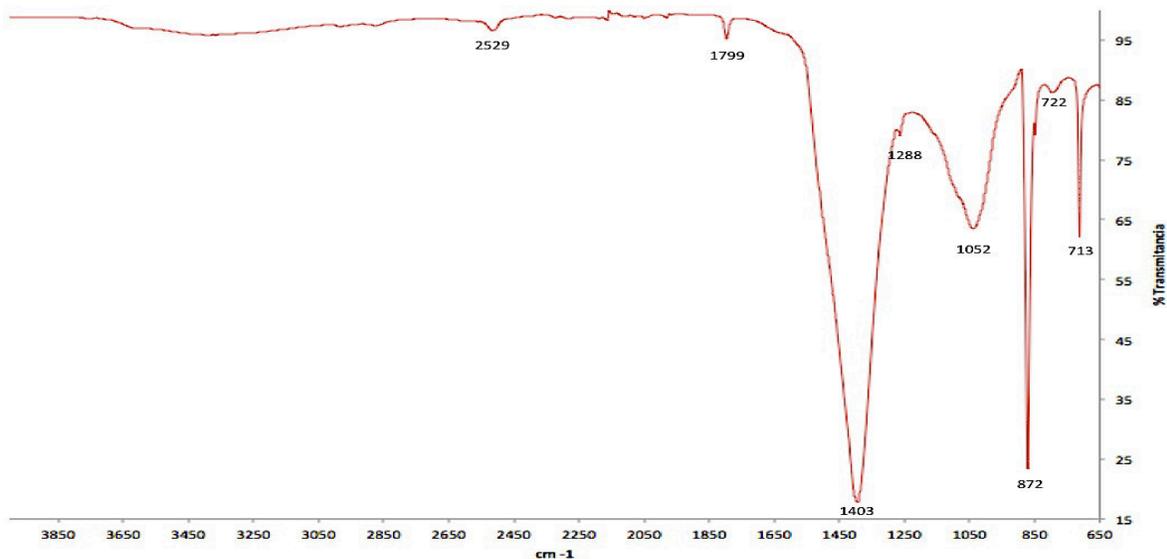


Figura 128. Espectro FTIR-ATR de piedra caliche hidrofugada

En la [figura 128](#) se observa el espectro FTIR del polvo de la piedra caliche después del tratamiento hidrofugante. El espectro es muy similar al espectro de la [figura 126 y 127](#). Se observan las señales características de la calcita en 2529, 1799, 1403, 872 y 713 cm^{-1} además de una señal medianamente intensa en 1052 cm^{-1} , la cual la atribuimos a una señal característica de Si-O-Si perteneciente al recubrimiento hidrofugante, así como una señal débil a 722 cm^{-1} que también es característica de los enlaces de Si-O así como una señal muy poco intensa en 1288 cm^{-1} correspondiente al enlace Si-C de los grupos metilo unidos al silicio provenientes del MeTHEOS.

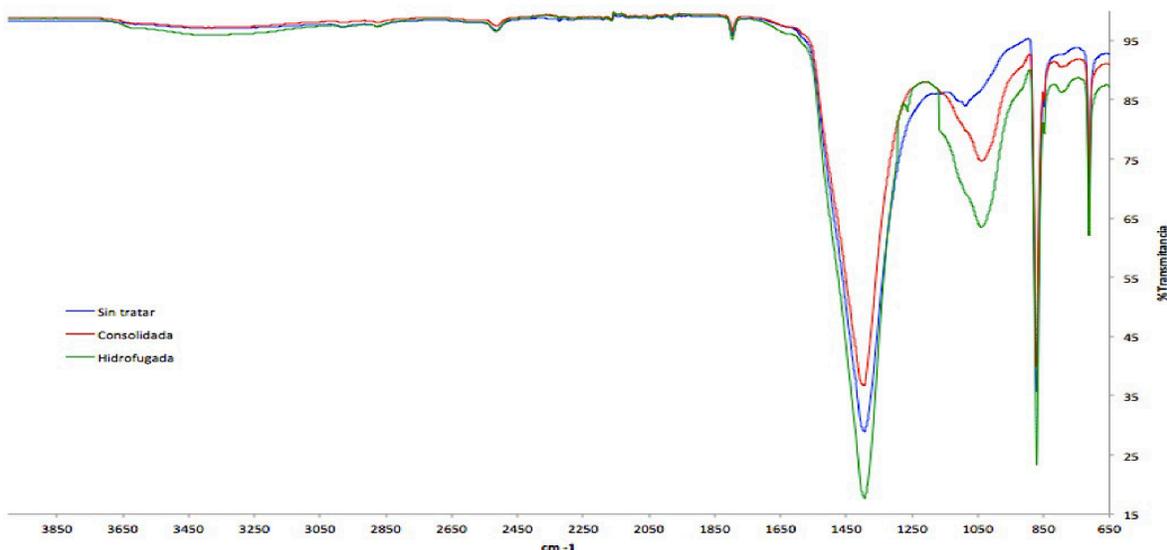


Figura 129. Comparación de espectros FTIR-ATR de piedras caliche, sin tratar, consolidada e hidrofugada

En la [figura 129](#), se comparan los tres espectros FTIR/ATR del caliche sin tratar y con los tratamientos consolidante e hidrofugante. La principal diferencia se encuentra en los 'OH libres

de la muestra hidrofugada y en la intensidad de la banda de vibración asociada con la red siloxano, tanto del consolidante como del hidrofugante, y la muy pequeña a 1270 cm^{-1} del grupo metilo unido al silicio.

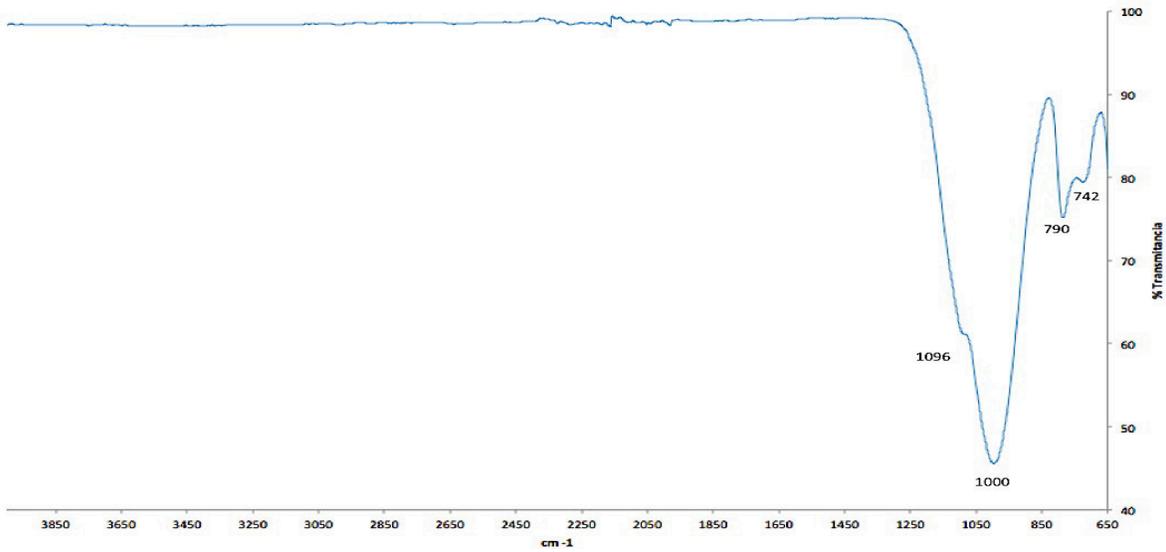


Figura 130. Espectro FTIR-ATR de piedra compañía sin tratar

En la **figura 130** se representa el espectro FTIR/ATR correspondiente a la muestra de la Compañía sin tratamiento. Esta muestra, de naturaleza silíceo, su composición mineralógica (ya citada) muestra en constitución feldespato sódico, cristobalita y cuarzo (estas especies cristalinas). En el espectro las bandas en 1000 , 1096 y 790 cm^{-1} son características de la cristobalita, mientras que a 1000 y el hombro en 1096 cm^{-1} son asignadas a sílice y feldespato y las bandas en 790 y 742 cm^{-1} al cuarzo. [142, 143]

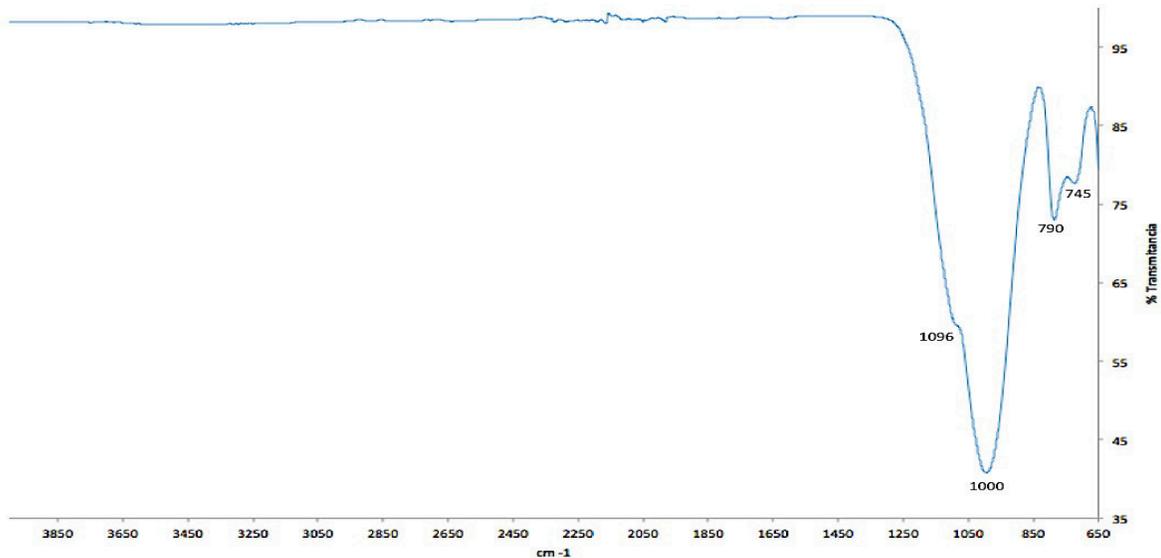


Figura 131. Espectro FTIR-ATR de piedra compañía consolidada

En la **figura 131**, el espectro correspondiente a la piedra de Compañía consolidada. El espectro observado en la **figura 131**, es muy similar al espectro de la **figura 130**, siendo la diferencia más notoria en que la banda asociada al enlace Si-O-Si se ve incrementada en intensidad asociado esto al tratamiento consolidante.

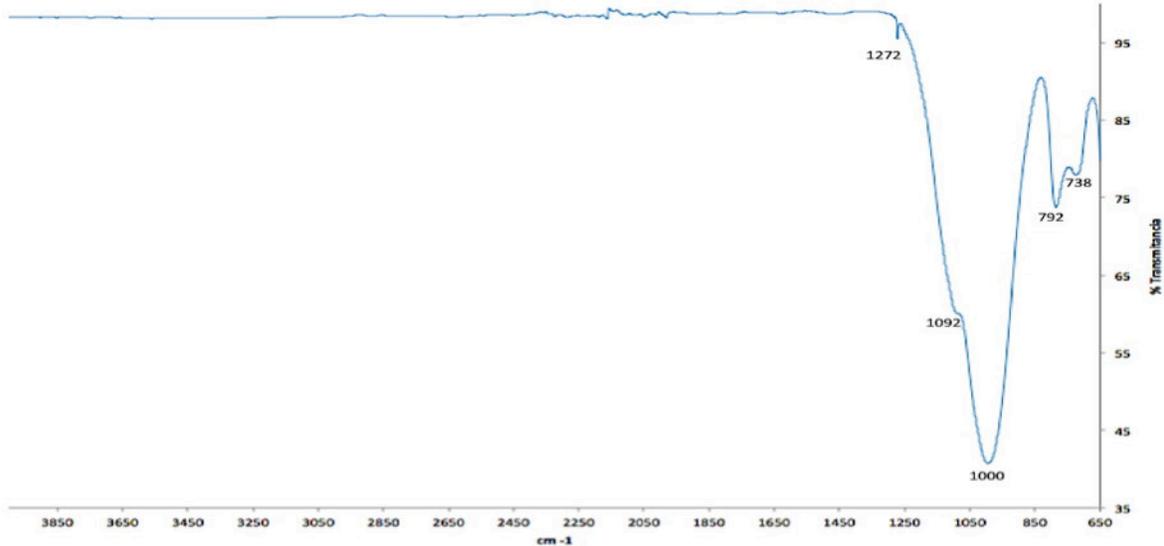


Figura 132. Espectro FTIR-ATR de piedra compañía hidrofugada

En la **figura 132** ahora se representa el espectro de la Compañía después del tratamiento hidrofugante. El espectro observado en la **figura 132**, es muy similar al espectro de la **figura 130 y 131**. Se observan las señales características de la sílice el hombro en 1092 cm⁻¹, la señal en 1000 cm⁻¹, las bandas en 790 y 738 cm⁻¹, la banda asociada con la vibración del enlace Si-O-Si se ve más ancha resultado del tratamiento, y la banda a 1272 cm⁻¹ corresponde al enlace Si-C del grupo metilo unido al silicio.

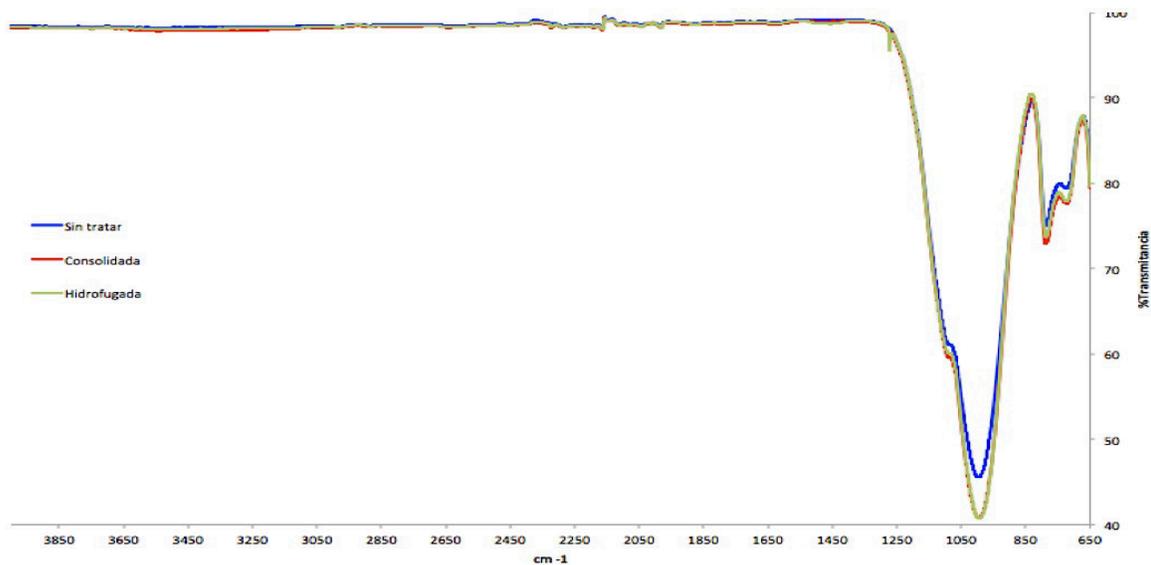


Figura 133. Comparación de espectro FTIR-ATR de piedras compañía, sin tratar, consolidada e hidrofugada

En la **figura 133** podemos observar una comparación de los 3 espectros FTIR del polvo de la piedra compañía antes y después del tratamiento. La comparación de los espectros solamente muestra diferencias en la intensidad de la banda que corresponde al enlace Si-O-Si, y la pequeña a 1270 cm^{-1} relacionada con el tratamiento hidrofugante.

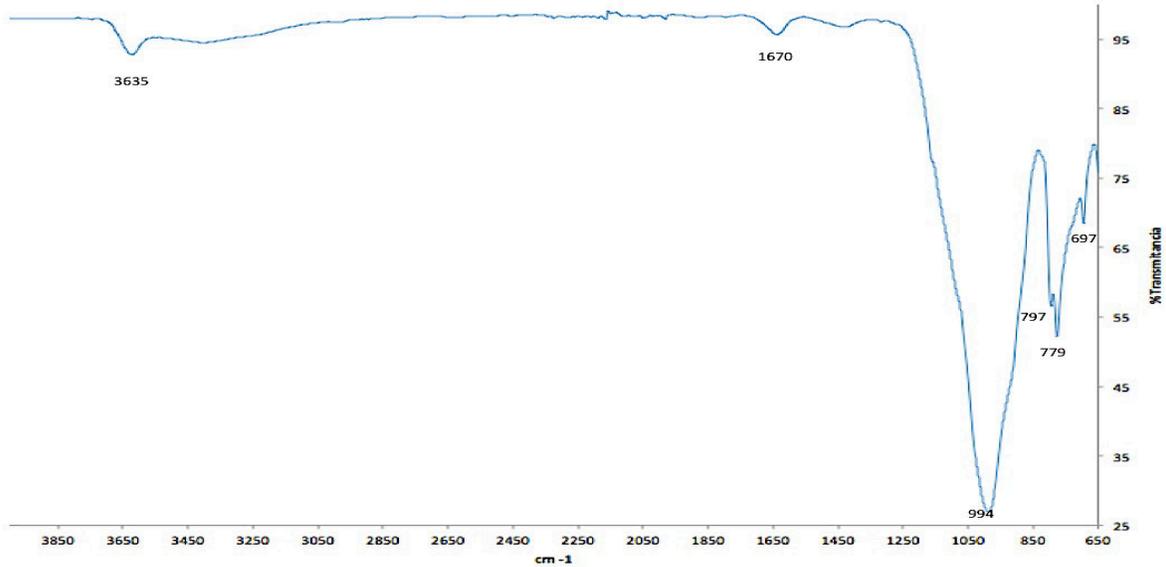


Figura 134. Espectro FTIR-ATR de piedra sóstenes sin tratar

En la **figura 134** se presenta el espectro FTIR la piedra de Sóstenes antes de tratamiento. El espectro muestra bandas características de sílice hidratada, en $3635, 1670, 994, \text{cm}^{-1}$. La banda en 994 cm^{-1} asociada al enlace Si-O-Si de la sílice y silicatos presentes en la muestra y la característica de la sílice y silicatos, mientras que la banda en $797\text{-}779\text{ cm}^{-1}$ y la señal en 697 cm^{-1} son características del cuarzo. [142, 143]

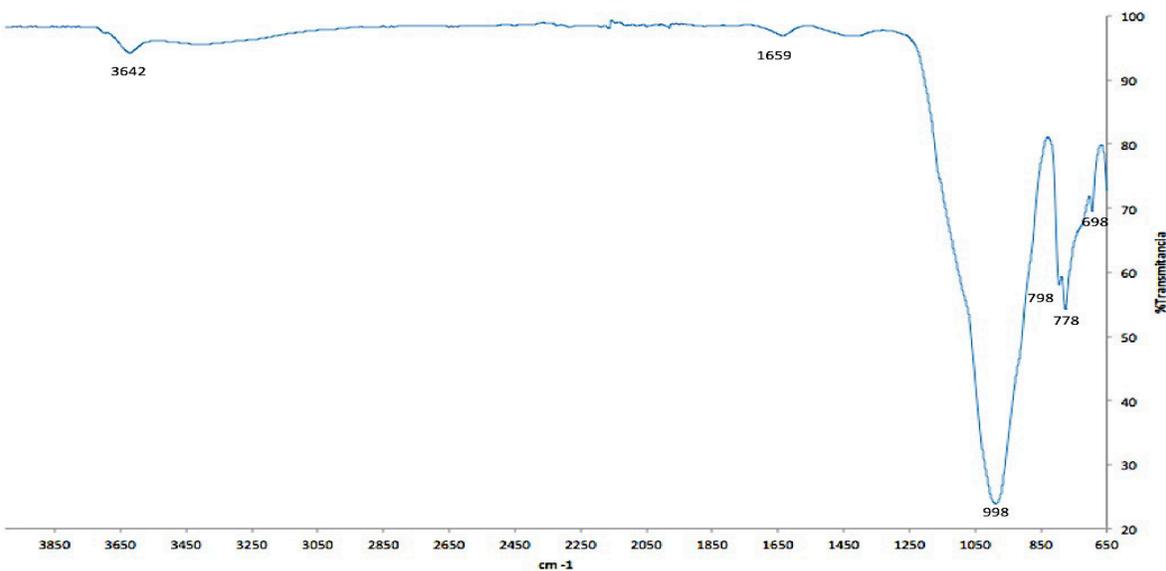


Figura 135. Espectro FTIR-ATR de piedra sóstenes consolidada

En la **figura 135** se ilustra el espectro FTIR del polvo de la piedra de Sóstenes después del tratamiento con el consolidante. La diferencia más notable se debe al incremento en la intensidad de la banda en 998 cm^{-1} asociada al tratamiento con el consolidante.

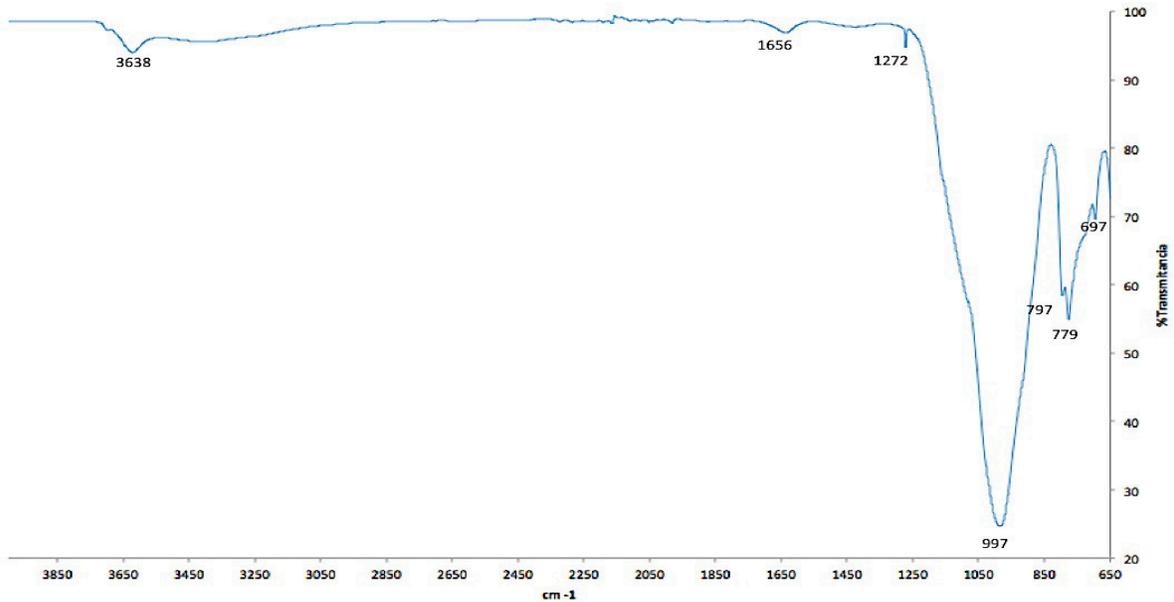


Figura 136. Espectro FTIR-ATR de piedra sóstenes hidrofugada

La piedra de Sóstenes hidrofugada se presenta en la **figura 136**. De manera similar al espectro, la señal de la banda asociada al enlace Si-O-Si se ve incrementada en intensidad gracias al recubrimiento hidrofugante así como la aparición de la banda pequeña a 1272 cm^{-1} correspondiente al enlace Si-C del grupo metilo unido al silicio.

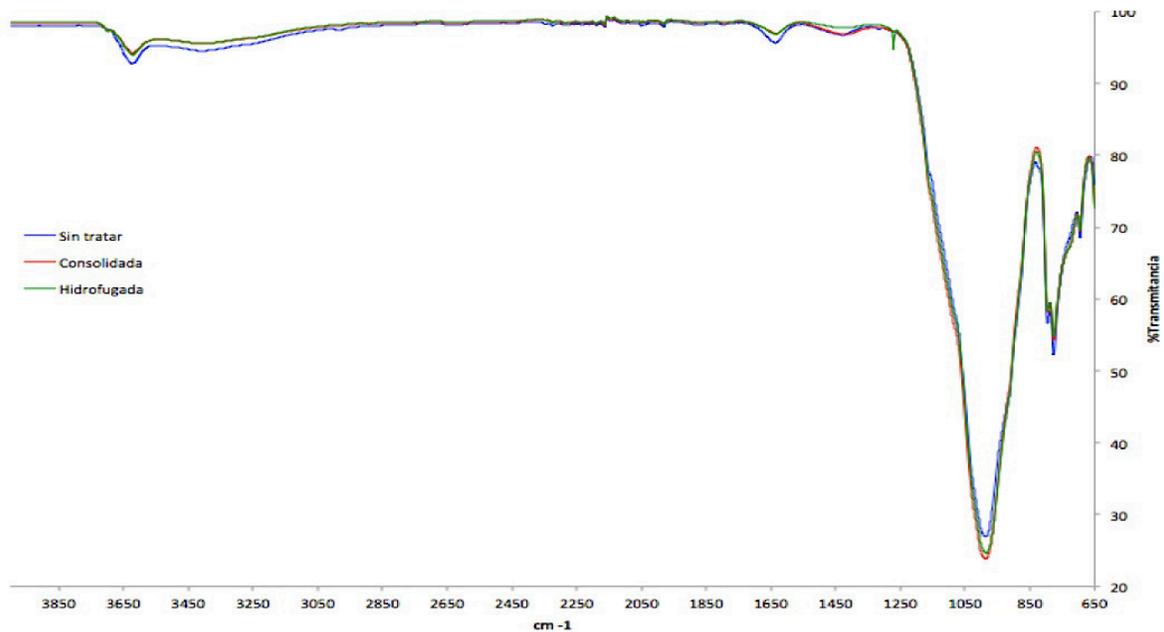


Figura 137. Comparación de espectros FTIR-ATR de piedras sóstenes, sin tratar, consolidada e hidrofugada

En la **figura 137** se puede observar una comparación de los 3 espectros FTIR del polvo de la piedra Sóstenes antes y después del tratamiento donde son evidentes las similitudes y las pequeñas diferencias. Exceptuando la señal en 1270 cm^{-1} antes mencionada, no hay aparición o desaparición de señales en los espectros analizados.

De manera general en los tres materiales tratados se nota un comportamiento similar, que se expresa básicamente en los siguientes enunciados:

- Para el material consolidado se observan básicamente las mismas bandas que para el material sin tratamiento solo con aumento de intensidad para las señales pertenecientes a enlaces Si-O-Si.
- Para el material hidrofugado además del incremento en la intensidad de las bandas de vibración características de Si-O-Si, aparece la banda pequeña cercana a los 1270 cm^{-1} , la cual es característica de enlaces Si-C, asociada con el grupo metilo unido al silicio.

7.3.1.3 Análisis RMN a piedras con tratamiento y sin tratamiento.

Con el fin de observar los cambios que ocurrieron en el material pétreo después del tratamiento, se realizaron análisis de RMN de sólidos de ^{29}Si y de ^{13}C antes y después del tratamiento.

Se incluyen algunos espectros RMN en estado sólido de ^{29}Si de las canteras Compañía y Sóstenes y de la piedra Caliche en la **figura 138**, las cuales fueron realizadas con anterioridad, por integrantes del grupo académico

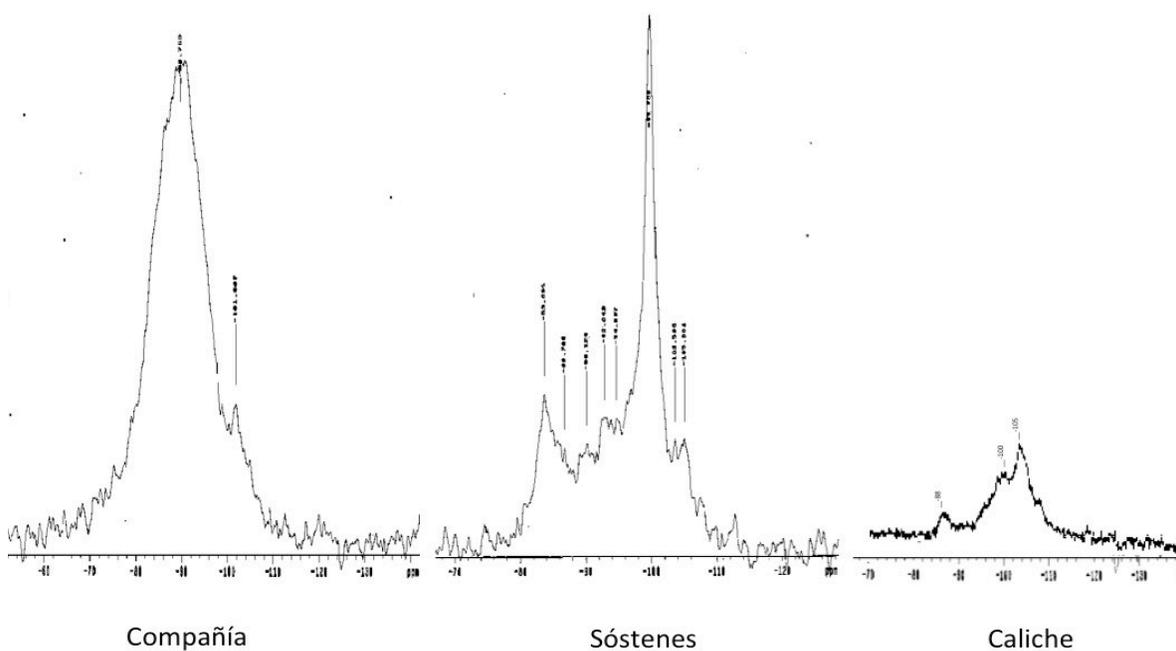


Figura 138. Espectro de RMN de ^{29}Si en estado sólido de polvo de canteras Compañía y Sóstenes

Los desplazamientos químicos observados en los espectros de ^{29}Si de Sóstenes, Caliche y Compañía son muy diferentes. Por los desplazamientos químicos en la cantera Compañía se observan especies Q3 y Q4, que según investigaciones del cuerpo académico Química y Tecnología del Silicio, mayoritariamente en la piedra Compañía se observan señales en la región principal asignada a feldespatos, con muy poco cuarzo. En la piedra Sóstenes en su mayoría son especies Q4, se observa que existen señales en la región de feldespatos, pero en menor intensidad, además se observa una señal muy intensa aguda asignada al cuarzo en un desplazamiento químico entre -105 y -110 ppm. Por otra parte la piedra Caliche muestra especies Q3 y Q4 en una intensidad mucho menor que en los casos anteriores, en el espectro se denotan señales para feldespatos y para cuarzo.

7.3.1.4 Determinación de las propiedades texturales por fisisorción de nitrógeno a los materiales pétreos tratados y sin tratar.

Se discuten a continuación los resultados obtenidos de la realización de análisis textural por fisisorción de nitrógeno realizados a los materiales pétreos seleccionados sin tratamiento y con tratamiento consolidante e hidrofugante. Los resultados se presentan en la siguiente **Tabla 17**.

Tabla 17. Análisis por fisisorción de nitrógeno a materiales sin tratar y tratados.

Piedra	Área superficial BET (m^2/g)	Volumen del poro (cm^3/g)	Tamaño del poro promedio (nm)	Tipo de isoterma y lazo de histéresis	Figuras correspondientes	Isoterma y lazo de histéresis referencia
Caliche sin tratar	3	0.03	5.5 y 16.5	Tipo III Tipo B	Figura 11 y 12. Ápndice B.	
Caliche consolidada	4	0.04	7.8 y 16.5	Tipo III Tipo B	Figura 13 y 14. Ápndice B.	
Caliche hidrofugada	3	0.04	6.8 y 16.4	Tipo III Tipo B	Figura 15 y 16. Ápndice B.	
Compañía sin tratar	1	0.01	4.9	Tipo III Tipo B	Figura 17 y 18. Ápndice B.	
Compañía consolidada	1	0.01	6.1	Tipo III Tipo B	Figura 19 y 20. Ápndice B.	
Compañía hidrofugada	1	0.01	5.5	Tipo III Tipo B	Figura 21 y 22. Ápndice B.	
Sóstenes sin tratar	2	0.02	5.5	Tipo III Tipo B	Figura 23 y 24. Ápndice B.	
Sóstenes consolidada	2	0.02	6.1	Tipo III Tipo B	Figura 25 y 26. Ápndice B.	
Sóstenes hidrofugada	2	0.02	5.5	Tipo III Tipo B	Figura 27 y 28. Ápndice B.	

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno las muestras se presentan de la **Figura 10 a la Figura 26 del Ápndice B**.

Los materiales analizados mostraron una distribución bastante estrecha exhibiendo la forma clásica de las curvas de isothermas de adsorción-desorción de tipo III (definición por IUPAC), la cual hace referencia a fuertes interacciones entre la capa adsorbida (adsorbato) y el adsorbente (material analizado). Así mismo, este tipo de isoterma sugiere una baja adsorción en la región de mesoporos y manifestación de adsorción en altos valores de presión relativa, ligada a macroporos (huecos entre partículas) lo que refleja que es un material con muy baja área superficial y porosidad. El lazo de histéresis no muy marcada, se clasifica del tipo “B” según J. H. de BOER, indica la presencia de poros en forma de placas separadas por partículas con estructura laminar, con baja proporción de poros. [144-147] A partir de la interpretación citada, se puede determinar que los materiales pétreos aquí analizados están formados por capas en forma de láminas, y que conservan estas capas a pesar del depósito de la formulación consolidante, lo esperado es que este forme además otra capa superficial que disminuya el área superficial y la porosidad del material pétreo. Sin embargo, en algunos casos esto puede llegar a ser un problema ya que se disminuyen tanto estas propiedades que no permite que la piedra tenga un intercambio libre de agua y sales hacia el exterior, lo que provoca que dentro de la piedra ocurran ciclos de congelación-descongelación (para el caso del agua) y de cristalización de sales lo cual se traduciría en grietas y daños en el material pétreo que se desea conservar.

De acuerdo a las propiedades texturales de las muestras resumidas en la **Tabla 17**, el área superficial de los materiales se encuentra alrededor de $0.7 - 3.7 \text{ m}^2/\text{g}$, un volumen de poro de 0.01 a $0.04 \text{ cm}^3/\text{g}$ y un diámetro de poro promedio de 4.9 a 16.5 nm , lo que sugiere que la estructura está bien formada y térmicamente estable. Al visualizar las gráficas ilustrativas de dispersión del poro que se presentan en las **Figuras 11-27 del Apéndice B.**, se observa que no es fácil identificar un máximo en el eje de las ordenadas (Y), lo que es debido a que los valores en este eje son tan pequeños que la porosidad (cantidad de poros en una superficie, o bien una fracción del volumen de huecos sobre el volumen total de la muestra) prácticamente no existe en el material, lo que se interpreta como la existencia de huecos entre partículas del material, los cuáles se encuentran sobre los 4 nm , o bien ligados a macroporos, lo que confirma entonces el comportamiento observado en las isothermas, que indican poros del tipo laminar con huecos entre cada lámina, de tamaño similar en toda la extensión del material.

En todos los casos, se presentan valores muy bajos de área específica y porosidad, sin embargo las muestras que tienen menor área BET son las muestras de la piedra Compañía, seguidas de la piedra Sóstenes y por último caliche. Para el caso del volumen del poro, ocurre el mismo comportamiento, de igual manera sucede para el diámetro de poro promedio. En el caso de la piedra Caliche se observa un comportamiento peculiar, ya que hay 2 diámetros de poros promedio uno entre 6 y 8 nm y el otro en aproximadamente 16.5 nm , un comportamiento bimodal, lo que probablemente indica que es una piedra con poros pequeños dentro de poros más grandes, ambos dentro de la clasificación de mesoporos. Sin embargo en todas las muestras analizadas, los valores del diámetro de poro promedio, refleja que hay muy baja proporción de los mismos en el material, por lo que se reafirma que el caliche es un material con poros tipos laminares separados por alguna partícula.

Puede decirse que en los tres materiales estudiados, se observa hasta cierto punto un comportamiento similar, en donde la muestra sin tratar presenta los valores más pequeños para el volumen de poro y diámetro de poro, al igual que el valor del área superficial BET, aunque es de vital importancia mencionar que todas estas propiedades de textura tienen muy poca variación entre las muestras (sin tratar, consolidada e hidrofugada). Se observa además que los valores de tamaño de poro promedio son más grandes en el caso de la piedra consolidada que en el de la hidrofugada, sin embargo ambos son más grandes que la piedra sin tratar. Estos comportamientos son poco usuales, ya que se esperaría que las propiedades texturales disminuyeran su valor con respecto al valor que se obtiene para la piedra sin tratar, es decir, que se obtuviera una menor área superficial, un menor volumen de poro y un menor tamaño de poro promedio, esto debido a que en el material pétreo se está depositando el consolidante o hidrofugante. A pesar de ser poco comunes estos resultados, para los propósitos del estudio de conservación de los materiales es un beneficio, ya que aun cuando estos materiales pétreos están recubiertos no disminuye el tamaño de poro promedio, lo que implica que la piedra podrá respirar, en otras palabras el agua dentro de la probeta podrá salir a la superficie. Por otro lado es importante mencionar, como se revisará y discutirá más adelante, que el tratamiento consolidante e hidrofugante tiene buenos resultados al mejorar propiedades físicas, tales como el incremento en la dureza y la reducción del acceso al agua, dos factores centrales en los tratamientos de conservación de los materiales pétreos.

7.3.2 Evaluación del desempeño de las formulaciones consolidante e hidrofugante aplicadas a los materiales pétreos silíceos y calcáreos estudiados

Con el fin de evaluar el desempeño de las formulaciones desarrolladas en esta investigación, se realizaron varias pruebas tanto para determinar la mejora en propiedades mecánicas, referido estas a la aplicación del consolidante así como las que se asocian con el recubrimiento hidrofóbico. Las pruebas realizadas fueron principalmente absorción de agua, determinación de la dureza y determinación del ángulo de contacto estático y dinámico y derivado de estos datos, la energía libre de hidrofobicidad. Algunas pruebas más, tales como el llamado grado de consolidación a través de la prueba del disco brasileño así como análisis de esfuerzo-deformación y la determinación del grado de adhesión (prueba de la cinta), han quedado pendientes por limitaciones de tiempo.

7.3.2.1 Absorción de agua.

Con el fin de observar los cambios que ocurrieron en el material pétreo después del tratamiento, se realizaron experimentos de absorción de agua antes y después del tratamiento, ya que se sabe que después de realizar el tratamiento los poros del material se verán disminuidos al absorber menor cantidad de agua, reflejándose en mayor medida, en el caso de la aplicación del hidrofugante. Como se mencionó con anterioridad el método empleado para la determinación del

porcentaje de absorción de agua es el método por contacto del material pétreo con un material absorbente humedo. Los resultados se presentan en la **Tabla 18**.

Tabla 18. Porcentaje de Absorción de agua en piedras con tratamiento conservador y sin tratamiento.

Piedra	Peso seco (g)	Peso humedo (g)	Absorción de agua (%)
Caliche sin tratamiento	48.0	70.1	45.8
Caliche consolidada	29.3	36.2	23.8
Caliche hidrofugada	29.9	33.1	22.9
Compañía sin tratamiento	27.6	41.7	50.9
Compañía consolidada	30.1	37.0	23.1
Compañía hidrofugada	31.9	34.2	07.4
Sóstenes sin tratamiento	26.2	33.9	29.4
Sóstenes consolidada	29.3	32.3	10.3
Sóstenes hidrofugada	31.5	34.7	10.3

La absorción de agua en las piedras tiende a ser mayor cuando la piedra no ha tenido tratamiento alguno, esta absorción disminuye cuando la piedra se encuentra consolidada y disminuye aún más cuando la piedra se encuentra hidrofugada. El cambio más notorio se observa en la piedra Compañía, en donde la absorción de agua disminuye del 51 % para la piedra sin tratar hasta un 7 % para la piedra hidrofugada. Lo anterior corrobora estudios previos realizados cuando se ha hidrofugado este material con otras formulaciones diferentes a las desarrolladas en esta investigación. La piedra de Compañía es la que de acuerdo a las pruebas texturales, tiene el tamaño de poro más grande (macroporos). Después de la piedra Compañía, el material calcáreo caliche es el que tiene la mayor disminución de 46 % en la piedra sin tratar hasta el 23% en la piedra hidrofugada, y por último la piedra Sóstenes con una disminución que va de 29% en la piedra sin tratar hasta 10 % en la piedra hidrofugada, cabe mencionar que esta última es la probeta sin tratamiento que menor cantidad de agua absorbe en concordancia con sus propiedades de textura.

7.3.2.2 Determinación de propiedades mecánicas de los materiales pétreos consolidados.

Con el fin de continuar evaluando el desempeño de las formulaciones consolidante e hidrofugante en los materiales pétreos sometidos a tratamiento, se realizaron principalmente la determinación de la dureza (para valorar el tratamiento de consolidación a partir de una mejora en la propiedad mecánica que indicaría la acción del consolidante a partir de devolver cohesión a las partículas que en el interior del material se disgregan debido al deterioro) y la determinación del ángulo de contacto (para valorar el tratamiento hidrofóbico y con ello limitar el acceso al agua). Respecto a la dureza, el análisis se enfocó a la determinación de la dureza por indentación. Por limitaciones de

tiempo, ha quedado pendiente determinar el llamado grado de consolidación a través del disco brasileño. Las determinaciones realizadas siempre se cotejaron o compararon respecto al material sin tratar.

7.3.2.2.1 Determinación de la dureza

A grandes rasgos, la prueba de determinación de la dureza de los materiales consolidados constó de varias etapas: medición de la dureza Shore D por indentación. Tomando como referencia estos datos, se evaluó la influencia en la dureza de tres variables: la formulación aplicada (en función de la relación silano a quitosano), el tipo de piedra tratada y el porcentaje de desacetilación del quitosano (%DDA). El efecto de cada variable fue valorado a través de análisis estadístico. Posteriormente, considerando que la dureza Shore D no es una escala muy común de medición de la dureza, se realizaron conversiones a las escalas Vickers, Brinell y finalmente a Mohs, considerando de igual manera las variables ya referidas.

La determinación de la dureza por indentación de los materiales se realizó empleando un durómetro PTC de la marca REX. Se aplicaron 5 formulaciones consolidantes (las identificadas en la **Tabla 1** como 13.5 y 14 basadas en quitosano comercial, y 1, 2 y 3 basadas en quitosano extraído en el laboratorio). La 13.5 se preparó con 0.5g de THEOS y 10 mL de una solución acuosa de quitosano al 0.5%, para la 14 se utilizó 0.25g de THEOS, 0.25g de MeTHEOS y 10 mL de una solución acuosa de quitosano al 0.5%. Recordar que la formulación 14 es consolidante y a la vez hidrofugante. Para las otras formulaciones (1, 2 y 3) se utilizó quitosano extraído de exoesqueleto de camarón y sintetizado en el laboratorio con grados de desacetilación variable (62%, 66% y 70%). La formulación 1 se preparó igual que la 13.5. La formulación 2 con 1 g de THEOS y 10 mL de solución acuosa de quitosano al 0.5% y la formulación 3 una solución más concentrada de quitosano al usar 0.5g de THEOS y 10 mL de una solución acuosa de quitosano al 1%.

Como en los casos anteriores, las muestras de material a tratar fueron las mismas ya seleccionadas. Se tomó la dureza en 4 puntos de la probeta antes y después del tratamiento, se obtuvo el promedio de las mediciones y determinó el porcentaje de aumento de dureza. Los resultados para la formulación 14 y la formulación 13.5 se muestran en **la Tabla 19** en la que se resume el incremento en la dureza, para posteriormente entrar en detalles en los que se hace referencia a los valores de dureza tipo Shore D obtenidos y así poder hacer una comparación respecto a las diferentes formulaciones usadas (13.5 y 14 respecto a las formulaciones 1, 2 y 3).

Tabla 19. Resumen de resultados del porcentaje de aumento de Dureza Shore en piedras con tratamiento consolidante (formulación 13.5) y consolidante-hidrofugante (formulación 14).

Muestra	Formulación	Aumento de dureza (%)
Caliche Laja	13.5	40.8
Caliche Bloque	13.5	43.6

Sóstenes	13.5	33.3
Compañía	13.5	25.5
Caliche Bloque	14	37.9
Sóstenes	14	37.1
Compañía	14	16.0

De acuerdo a los resultados, todas las muestras aumentaron su dureza después del tratamiento y el incremento se asocia a la naturaleza de cada material ya que entre ellos hay diferencia en la dureza original. La formulación 14, que consolida e hidrófuga, muestra así mismo un incremento asociado con la presencia del consolidante en la formulación.

Las muestras de composición silíceas fueron las que presentaron el menor aumento de dureza, en especial la muestra de la compañía que es una cantera gris (16% de aumento de dureza) y las de origen calcáreo fueron las que denotaron un mayor aumento de dureza (piedra caliche, 44% de aumento de dureza), además se observa que la formulación que en promedio obtuvo los mejores aumentos de dureza fue la 13.5, con un mínimo de aumento del 25% en la piedra de compañía. A pesar de que la formulación que solo consolida fue la que obtuvo el mayor aumento de dureza promedio (35.82%), la formulación que hidrófuga y consolida no tuvo un mal resultado con 30.34% de aumento de dureza promedio después del tratamiento.

Los resultados para las formulaciones 1, 2 y 3 se resumen en la [Tabla 20](#). Debe mencionarse, que los datos obtenidos, provienen de un total de 108 mediciones de dureza antes del tratamiento y 108 mediciones de dureza después de la consolidación, y como se ha dicho al inicio, considerando las tres variables: las tres formulaciones (1, 2, 3), los tres materiales (caliche, Compañía y Sóstenes) y para los tres grados de desacetilación (62%, 66%, 70%), lo que generó 54 mediciones promedio de dureza y por tanto 27 promedios de aumento de dureza. A partir de estas determinaciones de dureza (datos completos contenidos en [Tabla 1. Apéndice C](#)), que son la base para presentar los análisis estadísticos que se discuten más adelante, se pudo observar que para las piedras antes del tratamiento la menor dureza registrada fue de 34 Shore registrada en la piedra Compañía y el máximo valor observado fue de 83 Shore en la piedra caliche. Por otra parte, para la piedra consolidada el máximo valor obtenido fue de 90 Shore (caliche, formulación 1 y 62%DDA) y el mínimo fue de 59 Shore (Compañía, formulación 2 y 66%DDA). Se determinó en principio, un aumento promedio de 17% en la dureza de los materiales sin importar la composición o la formulación con que la piedra fue tratada, lo cual no difiere mucho de los valores obtenidos para el aumento de la dureza con las formulaciones 13.5 y 14 (Valores máximos y mínimos marcados en rojo en la [Tabla 1. Apéndice C](#)).

Tabla 20. Resultados de Aumento de Dureza en porcentaje, en piedras con tratamiento conservador con formulaciones 1, 2 y 3.

Tabla de resultados					
%DDA	Piedra	Formulación	Aumento de Dureza (%)	Formulación	Aumento de dureza promedio (%)
62%	Compañía	1	13.6	1	20.3
		2	12.3	2	16.1
		3	11.4	3	17.2
	Sóstenes	1	14.4		
		2	9.6	Piedra	Aumento de dureza promedio (%)
		3	10.5	Compañía	20.3
	Caliche	1	23.9	Sóstenes	17.4
		2	13.6	Caliche	15.9
		3	15.0		
66%	Compañía	1	11.7	%DDA	Aumento de dureza promedio (%)
		2	29.4	62%	13.8
		3	24.8	66%	18.8
	Sóstenes	1	13.3	70%	21.0
		2	16.9		
		3	13.2	Promedio general (%)	17.9
	Caliche	1	33.3	máximo	33.3
		2	15.1	mínimo	9.6
		3	11.1		
70%	Compañía	1	33.3		
		2	15.6		
		3	30.1		
	Sóstenes	1	29.0		
		2	22.4		
		3	27.6		
	Caliche	1	10.1		
		2	9.8		
		3	11.0		

Estos resultados, que se consideraron preliminares, el porcentaje de aumento en la dureza fue de al menos 9.5% (Sóstenes con la formulación 2 y 62% DDA) y el mayor fue de 33%, registrado en caliche y compañía (formulación 1) pero en una formulación se usó quitosano con 66% DDA y en la otra 70% DDA respectivamente. Una conclusión preliminar puede sugerir que las piedras más porosas al permitir la entrada de mayor cantidad de consolidante, tendrán un mayor aumento en su dureza y al contrario, lo que tiene sentido a partir de los resultados ya discutidos de la

absorción de agua. Los valores mayores de dureza referidos al emplear la formulación 1 (la preparada con mayor cantidad de agua y menor concentración de los componentes THEOS y quitosano) sugieren a la vez, que es la que mejor, ya que penetra de mejor manera en los materiales teniendo que ver muy posiblemente su menor viscosidad.

7.3.2.2.2 Análisis Estadístico de los resultados de la determinación de Aumento de Dureza (Shore D) en función de las distintas variables.

A partir de las mediciones de dureza Shore D antes y después de los tratamientos efectuados a los materiales, se obtuvieron los histogramas y posteriormente los gráficos ANOVA de los comparativos de las medias con el valor de la “t de student” para las distintas variables, % DDA, tipo de muestra y formulación silano-quitosano. Los histogramas presentan una distribución normal, mostrando una media de dureza Shore de 65.05 para el caso de las piedras sin tratar con una desviación estándar de dureza Shore de 8.82 Shore y un error estándar de 0.85. Para el caso de la dureza después del tratamiento, la media fue de 76.30, valor medio más alto que respecto a los materiales sin tratamiento y con una desviación estándar de 6.94 Shore y un error estándar de 0.67. Los histogramas correspondientes a la dureza antes y después del tratamiento son mostrados en la [figura 29 y 30 del apéndice B](#).

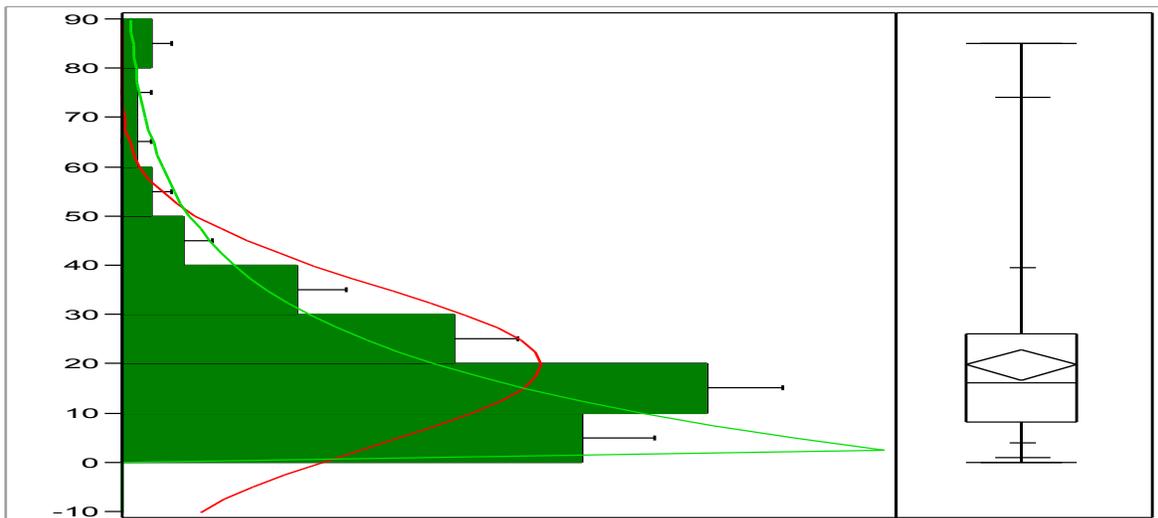


Figura 139. Histograma de distribución normal del incremento de dureza después del tratamiento con las formulaciones consolidantes.

En la [figura 139](#) se observa el histograma resultante de los aumentos de la dureza en los materiales tratados (108 datos), se observa que tiene una distribución normal (marcada con una línea roja en la [figura 139](#) del lado izquierdo) se probó además la distribución exponencial (línea verde en la [figura 139](#)) modelo que no fue seguido. Para este experimento (histograma mostrado) se tiene una media de 19.80% de aumento de dureza después del tratamiento consolidante, con una desviación estándar de 16.30 y un error estándar de 1.57.

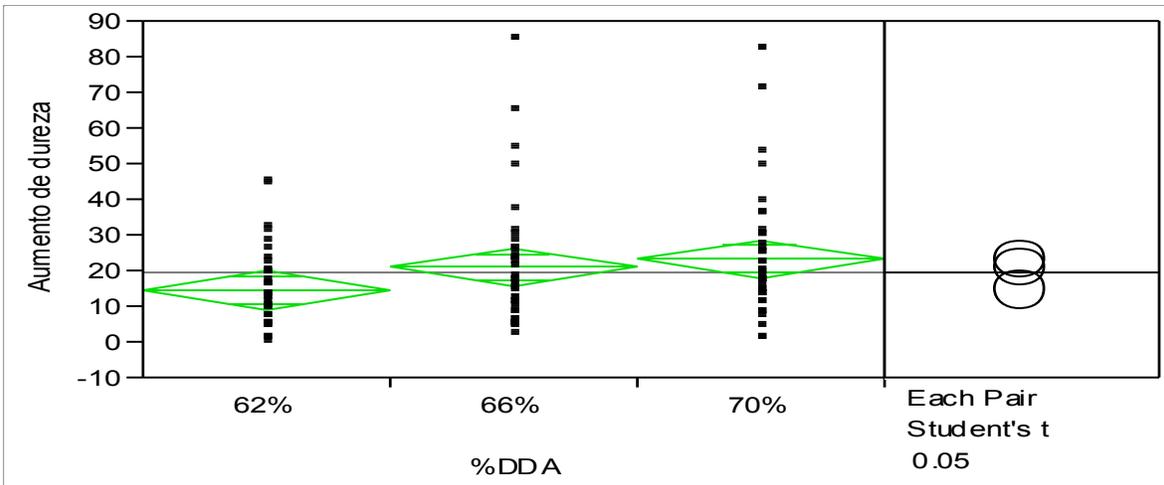


Figura 140. Gráfico ANOVA. Medias aritméticas con valor t de Student para el grado de desacetilación

En la figura 140 el gráfico ANOVA representa el comparativo de valores medios con la t de Student respecto al grado de desacetilación (%DDA) y se puede observar un valor medio general de 19.8%. Para el 70% de DDA, la media fue de $23.5\% \pm 2.67$, que fue el mayor aumento de dureza promedio, mientras que para el 62%, represento el menor aumento de dureza promedio con una media aritmética fue $14.72\% \pm 2.67$, y finalmente para el 66% DDA, la media fue de $21.17\% \pm 2.67$, siendo el valor más cercano a la media general. El análisis mostró que las medias aritméticas de 62% DDA y 70% DDA son significativamente diferentes, mientras que si se comparan las medias de 70% DDA y 66% DDA y las medias 66% DDA y 62% DDA se observa que estadísticamente no hay diferencias significativas. Las diferencias estriban en las medias entre 62% y 70% DDA, lo indica que el grado de desacetilación influye en incremento de dureza de los materiales.

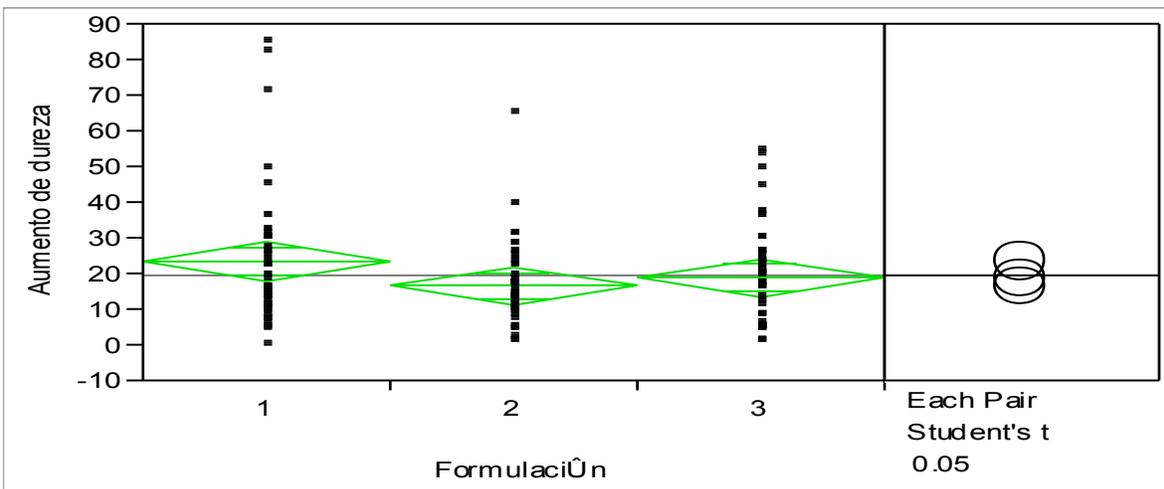


Figura 141. Gráfico ANOVA. Medias aritméticas con valor t de Student para las distintas formulaciones

En la figura 141, el gráfico ANOVA se ilustra con respecto a las formulaciones considerando el valor promedio de dureza de 19.8%; para la formulación 1 el promedio fue $23.61\% \pm 2.70$ que fue el

mayor aumento de dureza en promedio; para la formulación 2, que fue la formulación con el menor aumento de dureza promedio, la media aritmética fue $16.69\% \pm 2.70$, y por último, para la formulación 3 la media fue de $19.08\% \pm 2.70$, siendo este el valor más cercano a la media. De acuerdo al análisis, todas las medias son estadísticamente iguales, lo que significa que no hay diferencias significativas entre ellas, por lo que se infiere que al menos en la relación silano-quitosano utilizada en las preparación de la formulación consolidante aplicadas, dicha relación no tiene efecto significativo en el incremento de la dureza. Sin embargo, puede sugerirse que en la preparación de la formulación 1, se utiliza la menor cantidad de reactivos.

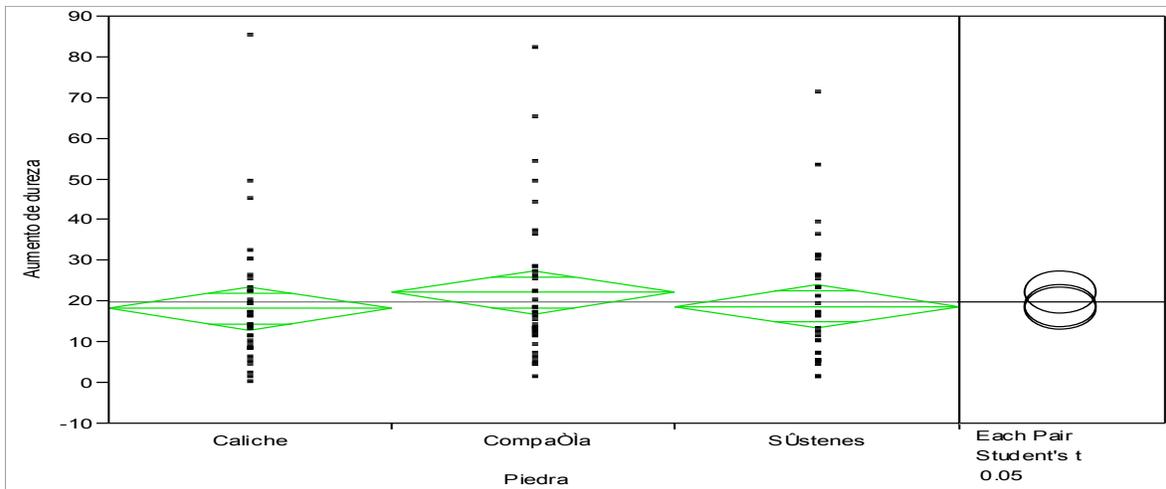


Figura 142. Gráfico ANOVA. Medias aritméticas con valor t de Student para el tipo de piedra

De igual manera, en la [figura 142](#), ahora se hace referencia al gráfico ANOVA para comparar las medias aritméticas del incremento de dureza respecto a la naturaleza de los materiales. Estableciendo el valor medio general de 19.80% , en Compañía, la media fue de $22.25\% \pm 2.73$, representando el mayor aumento de dureza promedio; para la piedra caliche, con el menor aumento de dureza promedio, la media aritmética fue $18.28\% \pm 2.73$, y por ultimo la piedra Sústenes cuya media fue de $18.86\% \pm 2.73$, siendo éste el valor más cercano a la media. El análisis estadístico indica que todas las medias son estadísticamente iguales, lo que significa que no hay diferencias significativas entre ellas, concluyendo que el tipo de piedra tiene un comportamiento muy similar respecto a la modificación, en este caso al incremento en su dureza.

A manera general de los análisis estadísticos se rescata que tanto el tipo de piedra como la formulación usada no tienen influencia notoria en el aumento de dureza después del tratamiento consolidante a material pétreo, mientras que el %DDA si la tiene. Puede sugerirse en principio, que con el fin de lograr un mayor aumento de dureza, se prepare la formulación basada en el grado de desacetilación más alto del quitosano extraído del exoesqueleto del camarón y obtenido en este estudio (70% DDA). Así mismo, al no tener un efecto la formulación en la variable de respuesta, se puede emplear aquella que se formule con el menor gasto de silano y quitosano, y eso tener impacto en desde el punto de vista económico.

Debe mencionarse sin embargo, que la escala Shore D, en la que se efectuó el análisis de datos, no es la más común por lo que se realizaron conversiones a otras escalas más utilizadas, como lo son la Vickers, Brinell y posteriormente de Brinell a Mohs, siendo ésta última la que a final de cuentas será concluyente para fines comparativos respecto a otros minerales de naturaleza similar así como materiales comunes y tener mejor idea de lo que representa la mejora en los valores de dureza obtenidos luego del tratamiento consolidante. La transformación de Shore D a Vickers y Brinell se muestra en la **Tabla 21** en la que se han anotado los valores de dureza antes y después del tratamiento con las formulaciones 1, 2 y 3 y así mismo, tomando en cuenta el %DDA. Los porcentajes de incremento de dureza en estas escalas son en gran medida equivalentes.

Tabla 21. Resultados de Dureza en distintas unidades (Shore, Vickers y Brinell), en piedras con tratamiento conservador y sin tratamiento, con formulaciones 1, 2 y 3.

CONVERSIÓN DE UNIDADES DE DUREZA								
%DDA	Piedra	Formulación	Dureza antes (Shore)	Escala Vickers	Escala Brinell	Dureza después (Shore)	Escala Vickers	Escala Brinell
62%	Compañía	1	68	553	488	78	640	558
		2	65	522	463	73	597	524
		3	61	487	435	68	553	488
	Caliche	1	70	564	497	80	658	574
		2	73	600	526	80	665	579
		3	72	583	513	79	654	570
	Sóstenes	1	64	510	454	79	654	570
		2	70	567	499	79	656	572
		3	62	489	437	71	576	507
66%	Compañía	1	66	531	471	74	604	530
		2	51	390	357	66	531	471
		3	55	423	383	68	550	486
	Caliche	1	71	581	511	81	670	583
		2	70	564	497	81	675	587
		3	72	585	515	81	675	587
	Sóstenes	1	60	475	425	80	663	577
		2	70	567	499	80	665	579
		3	74	609	534	83	687	597
70%	Compañía	1	53	404	368	70	569	501
		2	61	482	431	70	571	503
		3	57	449	404	75	611	536
	Caliche	1	62	494	440	80	663	577

		2	64	510	454	78	644	562
		3	63	498	444	80	661	576
	Sóstenes	1	64	515	457	71	576	507
		2	74	604	530	81	673	585
		3	68	550	486	76	621	543
Promedio:			65	522	464	76	628	549

En rojo se marcan los valores máximos y mínimos del experimento.

Las ecuaciones correspondientes para realizar las conversiones de dureza tipo Shore a dureza tipo Vickers y dureza tipo Brinell, fueron tomadas del Manual de Laboratorio de la Universidad Don Bosco [148] y fue producto de actividades complementarias de un grupo de alumnas y alumnos de la licenciatura en química de la Universidad de Guanajuato. Se hizo uso de la escala en la cual se establece la correspondencia entre la escala Brinell y Mohs. Dicha correspondencia es polinomial y con esta dependencia se obtuvo la equivalencia de la dureza de las muestras en escala Mohs, la cual se ilustra en la **Tabla 22**. Nuevamente en la Tabla referida, se consideran los valores de dureza antes y después del tratamiento empleando las formulaciones 1, 2 y 3 en los tres materiales motivo de estudio así como también considerando el %DDA. Como un dato concluyente, se anota en el extremo de la tabla, a partir de los valores promedio, el % de incremento de la dureza en la escala de Mohs.

Tabla 22. Resultados de Dureza en distintas unidades (Brinell y Mohs), en piedras con tratamiento conservador y sin tratamiento, con formulaciones 1, 2 y 3.

CONVERSIÓN DE UNIDADES DE DUREZA DE BRINELL A MOHS												
%DDA	Piedra	Formu- lacion	Dureza Antes		Dureza Después		Promedios					
			Brinell	Mohs	Brinell	Mohs	Antes		Después		Diferencia	
62%	Compañía	1	488	6	558	7	%DDA					
		2	463	6	524	6	Antes		Después			
		3	435	6	488	6	Escala	Brinell	Mohs	Brinell	Mohs	Diferencia
	Caliche	1	497	6	574	8	62%	479	6.2	549	6.9	0.7
		2	526	7	579	7	66%	466	6.1	555	6.9	0.9
		3	513	6	570	7	70%	446	5.9	543	6.6	0.8
	Sóstenes	1	454	6	570	8	Piedra					
		2	499	6	572	7	Antes		Después			
		3	437	6	507	6	Antes		Después			
66%	Compañía	1	471	6	530	7	Escala	Brinell	Mohs	Brinell	Mohs	Diferencia
		2	357	5	471	6	Compañía	422	5.7	511	6.3	0.7
		3	383	5	486	6	Caliche	489	6.3	577	7.1	0.9
	Caliche	1	511	6	583	8	Sóstenes	480	6.2	560	7.0	0.8

		2	497	6	587	8						
		3	515	7	587	7	Formulación					
	Sóstenes			Antes			Después			Diferencia		
1		425	6	577	7	Escala	Brinell	Mohs	Brinell		Mohs	
2		499	6	579	7	1	457	6.0	553		7.0	1.0
70%	Compañía	3	534	7	597	7	2	473	6.1	551	6.7	0.6
		1	368	5	501	6	3	461	6.0	543	6.8	0.7
		2	431	6	503	6						
	Caliche	3	404	5	536	7						
		1	440	6	577	7						
		2	454	6	562	7						
	Sóstenes	3	444	6	576	7						
		1	457	6	507	6						
		2	530	7	585	7						
Promedio:		3	486	6	543	7						
			464	6	549	7						

En la **Tabla 22** puede verse que los valores de dureza en escala de Mohs antes del tratamiento consolidante son 5 y 7 (mínimo y máximo) y 6 y 8 (mínimo y máximo) para después del tratamiento, respectivamente. De acuerdo a la escala de Mohs, estos valores van desde el apatito hasta el topacio, pasando por la ortoclasa y el cuarzo, lo cual indicaría una dureza similar a una lima dura en general, y en algunos casos de material para cortar (**figura 143**). El aumento en términos de valores promedio de incremento de dureza en la escala de Mohs es de una unidad. El porcentaje del grado de desacetilación que se observa que tiene un mayor impacto en los valores de dureza antes y después del tratamiento es el de 66%. La piedra con mayor diferencia entre la dureza inicial y la final es el caliche, mientras que la formulación 1 es la que se puede decir aporta el mayor aumento de dureza del material.

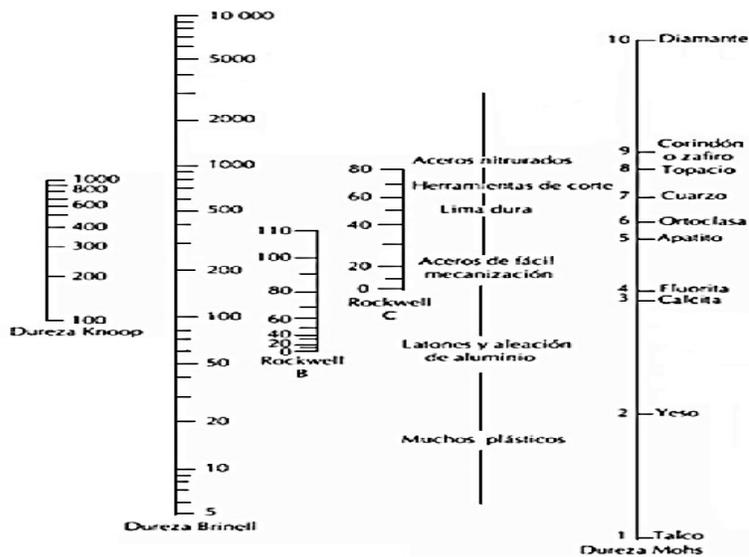


Figura 143. Comparación de varias escalas de dureza. tomada de [148]

A partir de los diferentes datos que se han podido obtener de este detallado estudio de la dureza, puede concluirse que todas las muestras de material pétreo que fueron tratadas experimentaron un aumento de dureza significativo a partir de la información obtenida de las diferentes escalas de dureza, partiendo desde luego de la dureza Shore D, que fue la obtenida utilizando el durómetro y apoyado todo ello en los análisis estadísticos. En la escala Shore D, el menor incremento fue del 9.6% mientras que en unidades Mohs fue de alrededor de 0.8 Mohs (13% promedio de aumento), que equivale a casi una unidad en esa escala. Se observa que se tienen materiales medianamente blandos, antes del tratamiento y al finalizar el tratamiento se obtienen materiales medianamente duros. Las conversiones realizadas a partir de la dureza Shore a otras escalas de dureza como la Vickers y la Brinell, permite hacer comparaciones con otro tipo de materiales; por ejemplo, con algunos materiales hechos de acero, como llaves, tornillos, materiales de impresión 3D, entre otros, según una escala de dureza para varios materiales, [149] mientras que los valores de dureza en escala Brinell para el material pétreo antes de ser tratado es equiparable con la dureza de un vidrio 482 HB. [150] De acuerdo a los diferentes análisis realizados entre ellos el análisis estadístico, se reitera que ni la formulación empleada ni el tipo de piedra tienen un efecto significativo en el aumento de dureza del material, mientras que el grado de desacetilación (%DDA) sí lo tiene.

7.3.2.3 Evaluación de las propiedades hidrofugantes de los materiales tratados con la formulación basada en MeTHEOS-quitosano.

Con el propósito de evaluar el desempeño de la formulación hidrofugante, se realizaron determinaciones del ángulo de contacto estático en tres medios de diferente polaridad, información que permitió determinar la energía libre superficial, o energía libre de hidrofobicidad. Así mismo, la medición del ángulo de contacto dinámico que a su vez y de manera complementaria, aportó información asociada con el carácter hidrofóbico manifestado por los materiales como consecuencia del tratamiento.

7.3.2.3.1 Ángulo de contacto y energías libres superficiales.

Al igual que en el caso de la evaluación de las propiedades consolidantes, se prepararon cinco soluciones de hidrofugante MeTHEOS-quitosano, dos de ellas empleando quitosano comercial (formulaciones 13 y 14) y tres usando quitosano extraído de exoesqueleto de camarón (formulaciones 1, 2 y 3). En la formulación 13 se empleó 0.5g de MeTHEOS y 10 mL de solución acuosa de quitosano al 0.5%, mientras que la 14, 0.25 g de silano y 10 mL de solución acuosa de quitosano al 0.5%. En el caso de las formulaciones 1, 2 y 3, además del quitosano extraído, éste se empleó con grados de desacetilación variable (62%, 66% y 70%). La formulación 1 se usó la misma proporción que en la formulación 13, 0.5g de MeTHEOS y 10 mL de solución acuosa de quitosano al 0.5%; la formulación 2 con 1 g de MeTHEOS y 10 mL de solución acuosa de quitosano al 0.5% y finalmente la formulación 3 preparada como una solución más concentrada de quitosano al usar 0.5g de MeTHEOS y 10 mL de solución acuosa de quitosano al 1%. Los materiales tratados fueron

los mismos que los consolidados. El estudio constó de dos etapas, valorando en primer término de manera preliminar, si las superficies de los materiales tratados mostraban repelencia a una gota de agua aplicada a la superficie y determinando el ángulo de contacto a través de la toma de una fotografía y el ajuste del ángulo que corresponde a través del programa Image j. Posteriormente, se realizó el estudio formal en el equipo comercial descrito en la sección de metodología.

7.3.2.3.2 Determinaciones preliminares del ángulo de contacto.

Se determinó el ángulo de contacto a las superficies tratadas con las soluciones 13, 14, 1, 2 y 3 referidas, en al menos 4 puntos de la superficie de cada muestra y se obtuvieron los ángulos de contacto promedio. Los resultados de las formulaciones 13 y 14 son representados en las tablas 2 y 3. **Ápndice C.** Para la formulación 14, el ángulo de contacto previo en todas las muestras tienen un ángulo de contacto previo mayor de 80° siendo las de composición calcárea las de menor ángulo de contacto previo, con alrededor de 84° y las de composición silíceas las de mayor ángulo, siendo la compañía la de mayor ángulo de contacto con 99°. Para la formulación 13, pasa algo similar sólo que todas las muestras tienen un ángulo de contacto previo mayor de 90° siendo las de composición calcárea las de menor ángulo de contacto previo y las de composición silíceas las de mayor ángulo, teniendo entonces la formulación 13 mayores ángulos de contacto al compararla con la formulación 14.

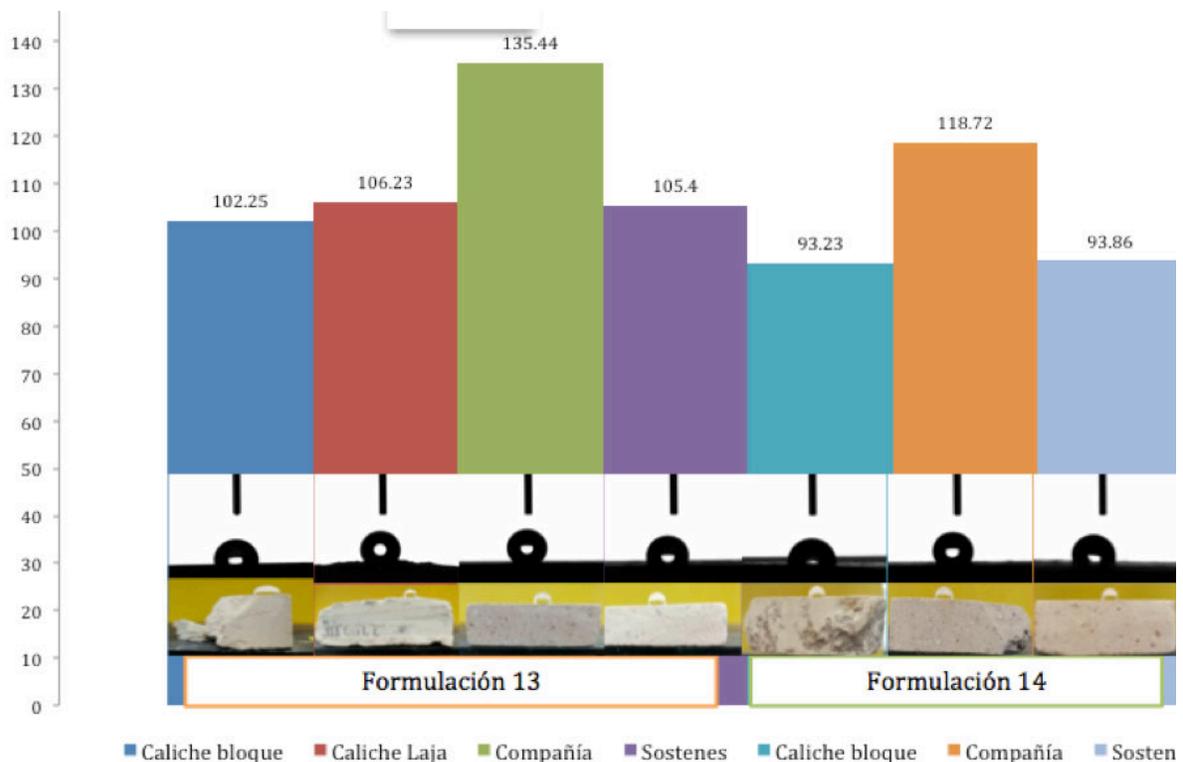


Figura 144. Gráfico de valores previos de ángulo de contacto con agua para formulaciones 13 y 14

Los resultados de la aplicación de las formulaciones 13 y 14 (usando el quitosano comercial) son representados en **Figura 144**. Puede verse, que los valores del ángulo de contacto de todas las muestras fue superior a 90 °, siendo mayores en la formulación preparada con la mayor cantidad de MeTHEOS (formulación 13). Hay inclusive, valores de 135° en el caso de la cantera Compañía. Los materiales de composición silícea mostraron los valores más altos mientras que los materiales caliche (bloque y laja) obtuvieron los más bajos pero adecuados ángulos de contacto, entre 90° y 100°. Se demostró así que las formulaciones ayudaron a que la superficie de la piedra sea hidrofoba, sin importar la composición de la misma, esto sin traer modificaciones visuales a la superficie del material tratado (**Figura 145**).



Figura 145. Material pétreo después del tratamiento con a) formulación 13, b) formulación 13.5, c) formulación 14

En la **figura 145**, se presentan los materiales tratados y sin tratar, y puede verse que su apariencia física no cambia, lo que es importante siempre en los tratamientos consolidantes e hidrofugantes.

Posteriormente se valoraron los materiales tratados con las formulaciones 1, 2 y 3, que además de variaciones en la relación silano-quitosano, también tienen porcentajes diferentes del grado de desacetilación del quitosano (%DDA de 62, 66 y 70%). Los resultados preliminares del ángulo de contacto se muestran en la **Tabla 23**.

Tabla 23. Resultados de Ángulo de contacto preliminar de los materiales pétreos tratados con formulaciones 1, 2 y 3.

Piedra	%DDA	Angulo de contacto promedio	Formulación	Angulo de contacto
Compañía	66	123.70	1	118.2
			2	122.5
			3	130.4
	62	121.63	1	125.0
			2	127.0
			3	113.0
	70	122.07	1	118.9
			2	126.9
			3	120.5
Caliche	66	103.94	1	104.4
			2	110.1
			3	97.4
	62	101.48	1	92.8
			2	111.1
			3	100.5
	70	94.75	1	89.1
			2	98.1
			3	97.1
Sóstenes	66	112.13	1	111.9
			2	112.5
			3	112.0
	62	110.96	1	112.6
			2	110.3
			3	109.9
		116.46	1	116.2
			2	125.3
			3	108.0

De la **Tabla 23** se deduce que todos los materiales tratados con las formulaciones 1, 2 y 3 tienen una superficie hidrófoba. Los máximos valores para el ángulo de contacto se encuentran en la piedra Compañía (122°), esto sin tomar en cuenta la formulación o el %DDA, seguidos de los valores de Sóstenes (113° en promedio), mientras que los valores más bajos pequeños en caliche (100.1° en promedio). La formulación con ángulos de contacto preliminares mayores en promedio fue la formulación 2 con 116°, sin tomar en cuenta la piedra o el %DDA, seguida de las formulaciones 1 y 3 con 110°. Por otra parte, los valores máximos de ángulo de contacto se encuentran con el 66 %DDA (113° promedio) seguido de 62% y 70% DDA (111° promedio).

Como se ha indicado, esta información preliminar sirvió de referencia para realizar el estudio en el equipo adecuado de medición del ángulo de contacto tanto dinámico como estático, en el que fue posible realizar un adecuado tratamiento de los datos y contar con mayor certeza respecto al carácter hidrofóbico de los materiales.

7.3.2.3.3 Ángulo de contacto dinámico.

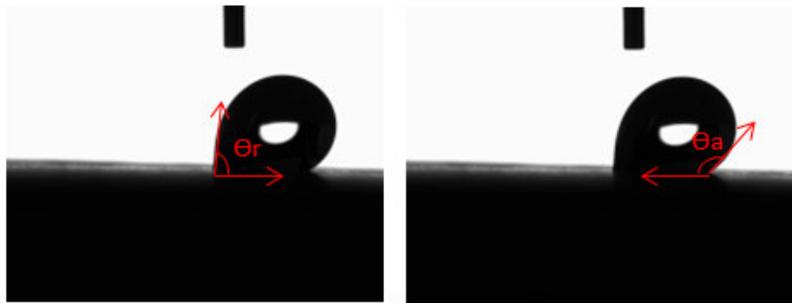


Figura 146. Representación de medición de ángulo de contacto dinámico por ambos lados de la gota

En la **figura 146** se encuentra una representación de la forma en que se consideraron los ángulos de contacto dinámicos, trazando una tangente a la superficie y a la gota del líquido, generando 2 ángulos de contacto uno de retroceso (Θ_r) y otro de avance (Θ_a), reportados en la **Tabla 24**. En la **Tabla 24** se muestran los resultados obtenidos para el ángulo de contacto dinámico de las muestras utilizando agua. Recordar que la diferencia entre el ángulo de retroceso (Θ_r) y el ángulo de avance (Θ_a), proporciona el valor de la histéresis, a partir del cual se puede deducir el grado de hidrofobicidad de la superficie del sustrato tratado. Para la realización de este experimento se usaron formulaciones con quitosano comercial (formulaciones 13 y 14)

Tabla 24. Resultados de Ángulo de contacto dinámico, con solvente agua, en equipo a materiales pétreos tratados con formulación 13 y 14.

Ángulo de contacto Dinámico

Solvente	Piedra	Foto	Formulación	Ángulo de contacto (θ)				
				Lado izquierdo	Lado derecho	Mínimo (retroceso)	Máximo (avance)	Histéresis ($\theta_r - \theta_a$)
Agua	Compañía		14	76.7	113.5	77.7± 1.2	113.6±0.2	35.9
				79.1	113.5			
				77.3	113.9			
	Sóstenes		14	78.1	94.7	71.6± 5.8	95.9± 2.8	24.3
				69.9	99.1			
				66.9	94.0			
	Caliche bloque		14	73.7	95.7	74.3± 2.1	98.9± 3.6	24.6
				76.6	102.8			
				72.5	98.2			
	Caliche bloque		13	70.1	94.3	72.4± 3.8	96.3± 5.7	23.9
				76.8	102.7			
				70.3	91.8			
	Compañía		13	80.1	131.0	81.4± 3.2	132.0± 0.9	50.6
				79.1	132.4			
				85.0	132.7			
	Sóstenes		13	87.0	104.9	82.7± 3.7	107.5± 2.7	24.8
				80.6	110.3			
				80.6	107.2			
	Caliche laja		13	67.2	95.2	73.4± 5.5	109.5± 12.5	36.1
				75.6	114.9			
				77.5	118.3			

Para el ángulo de contacto dinámico reportado en la **Tabla 24**, se observan valores de histéresis que van desde 24 hasta 51° (marcados en rojo en la columna correspondiente), siendo todos los valores de histéresis reportados mayores a 20° indicando así que con dichas formulaciones se obtienen superficies hidrófobas (a mayor histéresis habrá menor contacto entre la gota de agua con la superficie del sustrato) siendo la más hidrofóbica la que tiene el valor mayor de histéresis (piedra Compañía, formulación 13).

7.3.2.3.4 Determinación del ángulo de contacto estático en diferentes líquidos.

A partir de la determinación del ángulo de contacto estático realizado en tres medios (agua, diyodometano y formamida, se calculará la energía libre superficial o energía libre de hidrofobicidad. Los medios citados, de diferente polaridad, aportan la información requerida para dicho cálculo como se presentará y discutirá en esta sección.



Figura 147. Representación de medición de ángulo de contacto estático por ambos lados de la gota.

En la **figura 147** hay una representación de la forma en que se consideraron los ángulos de contacto estáticos, trazando una tangente a la superficie y a la gota del medio líquido usado.

En las **Tablas 9 y 10. Apéndice C** se muestran los resultados obtenidos para las mediciones de ángulo de contacto estático, utilizando las formulaciones compuestas con quitosano comercial (formulaciones 13 y 14) y formulaciones elaboradas con quitosano extraído en el laboratorio (formulaciones 1, 2 y 3)

Para los propósitos del estudio en los tres líquidos, las determinaciones del ángulo de contacto estático se efectuaron en los materiales tratados con las formulaciones 1, 2 y 3, preparadas con quitosano extraído del exoesqueleto del camarón. Los datos obtenidos, provienen entonces de las mediciones del ángulo de contacto realizadas a 27 muestras (con 3 repeticiones en cada muestra) en los tres líquidos. En **la tabla 25**, se presentan los resultados obtenidos empleando agua.

Tabla 25. Resultados de mediciones de ángulo de contacto estático empleando agua en los materiales pétreos tratados con formulaciones 1, 2 y 3.

Tabla de resultados con Agua					
Solvente	Piedra	%DDA	Angulo de contacto promedio por %DDA	Formulación	Angulo de contacto promedio
Agua	Compañía	62	134.3	1	126.1
				2	139.5
				3	137.2
		70	137.3	1	138.8
				2	135.4
				3	137.6
		66	136.6	1	139.7
				2	135.4
				3	134.8
	Caliche	62	97.1	1	84.1
				2	108.3
				3	98.8
		70	99.9	1	95.1
				2	107.0
				3	97.7
	66	97.8	1	89.1	
			2	108.1	
			3	96.2	
	Sóstenes	62	106.9	1	105.0
				2	109.7
				3	105.9
70		101.3	1	104.4	
			2	98.5	
			3	100.9	
66	110.7	1	110.9		
		2	116.3		
		3	105.1		

Con el agua los ángulos de contacto van de 84° a 140° lo que significa que existen muestras cuyo valor están por debajo de lo estipulado (2 muestras) para una muestra hidrófoba, aunque la mayoría son consideradas hidrófobas (25 muestras) y entre estas hay muestras (9) que son consideradas ultra-hidrófobas por tener un ángulo mayor a 120°. El ángulo de contacto mayor se obtuvo con el 66% DDA en la piedra Compañía y la formulación 1 (140°, marcado en rojo en la

tabla 25), mientras que el menor ángulo de contacto fue de 84° (marcado en rojo en la tabla 25) en la piedra caliche con 62% DDA y usando la formulación 1. Se puede observar que en general los ángulos de contacto más altos se obtuvieron con la piedra compañía (el ángulo de contacto promedio más alto de 137°) fue observado con 70% DDA. Para el caliche el ángulo de contacto promedio mayor que fue de 100° se asocia con el 70% DDA y finalmente para Sóstenes el mayor ángulo de contacto promedio de 111° con 66% DDA, resultados marcados en rojo en la Tabla 25.

En términos generales, se puede decir con respecto al agua, se obtienen ángulos de contacto altos, en su mayoría por arriba de los 90°, por lo que la superficie pétreo cubierta con la formulación MeTHEOS-QUI es considerada hidrófoba, esto independiente del tipo de material pétreo, la formulación usada o el grado de desacetilación del quitosano empleado. La formulación con ángulos de contacto mayores fue la formulación 2, que corresponde a la formulación en donde se utilizó mayor cantidad del componente silíceo, en este punto hay que hacer notar que las formulaciones 1 y 3 también obtuvieron ángulos de contacto altos. Por otra parte el grado de desacetilación con el ángulo de contacto promedio mayor fue de 66%DDA, sin embargo a juzgar por los resultados de los ángulos de contacto promedio no se observa una marcada diferencia con los otros %DDA, es posible que convenga utilizar diferencias en el %DDA más pronunciadas. Por último se observó que las piedras con ángulos de contacto mayores, fueron las de origen silíceo tales como Compañía y Sóstenes, sin embargo la piedra caliche obtuvo un ángulo de contacto promedio de 98° con el cual ya es considerada como una superficie hidrófoba.

En la Tablas 26 se muestran los resultados obtenidos empleando en la medición del ángulo de contacto formamida.

Tabla 26. Resultados de mediciones de ángulo de contacto estático empleando formamida en los materiales pétreos tratados con formulaciones 1, 2 y 3.

Tabla de resultados con Formamida					
Solvente	Piedra	%DDA	Angulo de contacto promedio por %DDA	Formulación	Angulo de contacto promedio
Formamida	Compañía	62%	118.8	1	118.1
				2	117.5
				3	120.7
		70%	128.2	1	130.4
				2	134.0
				3	120.2
	Caliche	62%	82.5	1	73.4
				2	92.4
				1	134.2
				2	132.0
				3	135.1

				3	81.8
				1	77.5
		70%	80.7	2	81.4
				3	83.3
		66%	87.8	1	83.3
				2	88.1
			3	92.1	
	Sóstenes	62%	88.3	1	76.5
				2	96.7
				3	91.8
		70%	98.1	1	96.3
				2	100.7
			3	97.3	
	66%	98.3	1	102.7	
		2	89.0		
		3	103.1		

La formamida posee polaridad mediana y con este solvente se puede observar que se obtuvieron ángulos de contacto mayores a 70° y en general los ángulos de contacto más altos se obtuvieron con la piedra Compañía. Para esta piedra el ángulo de contacto promedio más alto (134°) fue observado con 66% DDA; para la piedra caliche el ángulo de contacto promedio mayor (88°) es encontrado para 66% DDA y finalmente para Sóstenes el mayor ángulo de contacto promedio (98°) fue visto también con 66% DDA, resultados marcados en rojo en la **Tabla 26**. Las mediciones de ángulo de contacto mayor y el menor también se encuentran marcados con rojo en la **Tabla 26**.

En general, se obtienen ángulos de contacto altos con la formamida, en su mayoría por arriba de los 90° (al menos 18 muestras tienen un ángulo por arriba de los 90°, las muestras restantes se encuentran por arriba de los 70°), esto independiente del tipo de material pétreo, la formulación usada o el grado de desacetilación del quitosano empleado. La formulación con ángulos de contacto mayores fue la formulación 2, que corresponde a la formulación en donde se utilizó mayor cantidad del componente silíceo (MeTHEOS). Sin embargo, las formulaciones 1 y 3 también obtuvieron ángulos de contacto promedio altos (arriba de 90°). Por otra parte el grado de desacetilación con el ángulo de contacto promedio mayor fue de 66% DDA, sin embargo a juzgar por los resultados de los ángulos de contacto promedio no se observa una marcada diferencia con los otros %DDA, repitiendo así el patrón observado con el agua. Además se observó que las piedras con ángulos de contacto mayores, fueron las de origen silíceo tales como Compañía y Sóstenes, sin embargo la piedra caliche obtuvo un ángulo de contacto promedio de 93° el cual es un ángulo de contacto que para el caso del agua es considerado para superficies hidrófobas, en este caso al ser un solvente distinto al agua, puede decirse que por tener un ángulo de contacto promedio mayor a 90° se considera una superficie oleofoba.

En la **Tabla 27** se muestran los resultados obtenidos de manera condensada para el solvente diyodometano.

Tabla 27. Resultados de mediciones de ángulo de contacto estático empleando diyodometano en los materiales pétreos tratados con formulaciones 1, 2 y 3.

Tabla de resultados con Diyodometano					
Solvente	Piedra	%DDA	Angulo de contacto promedio por %DDA	Formulación	Angulo de contacto promedio
Diyodometano	Compañía	62%	101.0	1	105.7
				2	98.7
				3	98.6
		70%	110.1	1	111.9
				2	114.2
				3	104.2
		66%	107.8	1	103.6
				2	109.3
				3	110.6
	Caliche	62%	63.2	1	57.6
				2	66.0
				3	65.9
		70%	58.2	1	56.7
				2	56.2
				3	61.6
		66%	67.9	1	54.2
				2	79.0
				3	70.6
Sóstenes	62%	71.5	1	68.8	
			2	68.5	
			3	77.2	
	70%	79.8	1	78.6	
			2	83.1	
			3	77.7	
	66%	78.9	1	74.2	
			2	84.8	
			3	77.8	

El diiodometano es un líquido apolar o dispersivo, obteniéndose como es de esperarse, ángulos de contacto más bajos, que los observados con el solvente polar, demostrando así que las formulaciones aplicadas en las superficies presentaban gran afinidad al medio apolar. En este medio, se obtuvieron ángulos de contacto mayores a los 50°, siendo el menor ángulo de contacto promedio de 54° en la piedra caliche con la formulación 1 y 66% DDA, mientras que el mayor ángulo de contacto se encontró con la formulación 2, 70% DDA y en la piedra compañía y fue de 114°, ambos valores marcados en rojo en la **Tabla 27**.

En general, con el solvente Diiodometano se obtienen ángulos de contacto sustantivamente más bajos que con los otros solventes probados, en su mayoría los ángulos de contacto obtenidos son por debajo de los 90° (18 muestras tienen un ángulo por debajo de los 90°, las muestras restantes se encuentran por arriba de los 90°). La formulación con ángulos de contacto mayores fue la formulación 2, que corresponde a la formulación en donde se utilizó mayor cantidad del componente silíceo (MeTHEOS) sin embargo las formulaciones 1 y 3 también obtuvieron ángulos de contacto promedio altos (arriba de 90°). Por otra parte el grado de desacetilación con el ángulo de contacto promedio mayor fue nuevamente de 66%DDA, sin tener una marcada diferencia con los otros %DDA, repitiendo así el patrón observado con el solvente agua y formamida. Además se observó que las piedras con ángulos de contacto mayores, fueron las de origen silíceo tales como Compañía y Sóstenes, sin embargo la piedra caliche obtuvo un ángulo de contacto promedio de 87° el cual es un ángulo de contacto muy cercano a 90° que para el caso de un medio distinto al agua, puede decirse que se tiene una superficie oleofoba.

En una observación general, se puede observar que los ángulos de contacto observados con el medio apolar fueron más bajos que los observados para los medios polares y medianamente polares, en los 3 casos existen muestras con ángulos de contacto mayores a 90° por lo que dichas muestras podrían considerarse ya sea hidrófobas u oleofobas, según sea el medio utilizado, pudiendo incluso presentar ambas características.

La información obtenida de la determinación del ángulo de contacto en los tres medios permite obtener la energía libre superficial, o energía libre de hidrofobicidad, al considerarse en los modelos que fueron empleados (Owens y ácido-base), las diferentes contribuciones polar, apolar o la medianamente polar. Este cálculo es discutido en la siguiente sección.

7.3.2.3.5 Análisis Estadístico de resultados de Ángulos de Contacto

Para mayor apreciación de los datos de ángulo de contacto, se realizó un tratamiento estadístico de los datos obtenidos con las formulaciones 1, 2, 3, y se obtuvo lo que a continuación se discute.

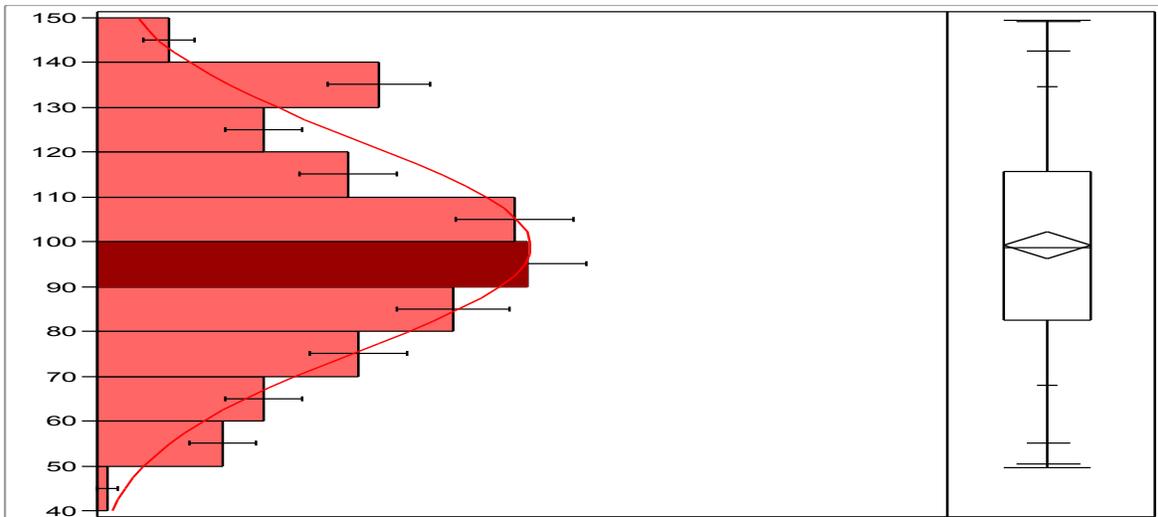


Figura 148. Gráfico de distribución de mediciones de ángulo de contacto

En la figura 148 se observa el histograma producto de las mediciones de los ángulos de contacto (243 mediciones), se observa que tiene una distribución normal (marcada con una línea roja en la figura 148 del lado izquierdo) y una media de 99.20° con una desviación estándar de 23.38° y un error estándar de 1.50 , barra que se encuentra marcada en color tinto, del lado derecho de la imagen se observa un gráfico de cuartiles

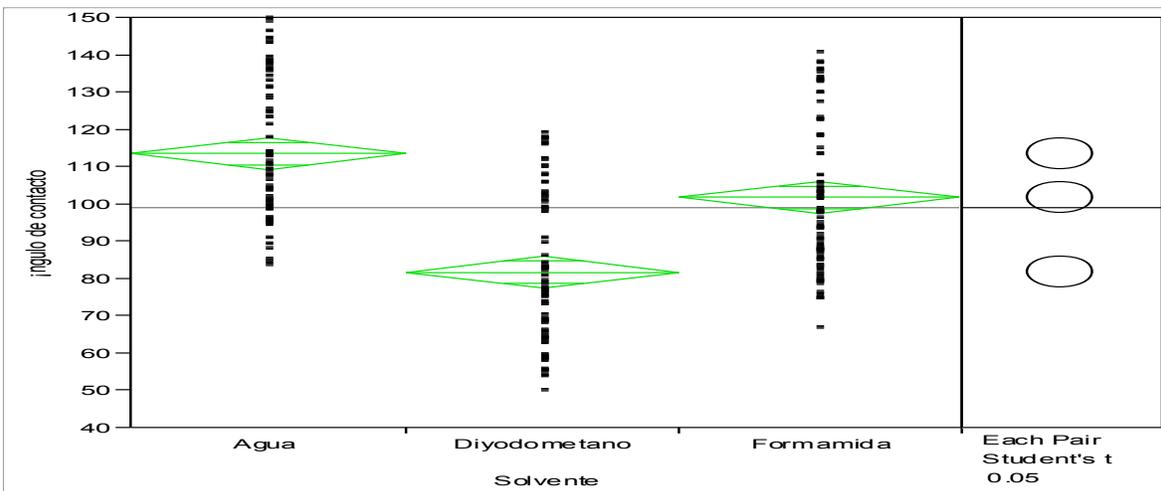


Figura 149. Gráfico ANOVA y comparativo de medias con valor t para tipo de solvente

En la figura 149 se puede observar que se marca un valor medio general de 99° , para el solvente agua el promedio fue $114^\circ \pm 2.16$ que fue el mayor ángulo de contacto promedio, para el diyodometano, que fue el solvente con el menor ángulo de contacto promedio, la media aritmética fue $82^\circ \pm 2.17$, y por ultimo para el solvente formamida la media fue de $102^\circ \pm 2.15$. Todas las medias son significativamente diferentes entre ellas, concluyendo así que el tipo de solvente tiene influencia en las mediciones de ángulo de contacto.

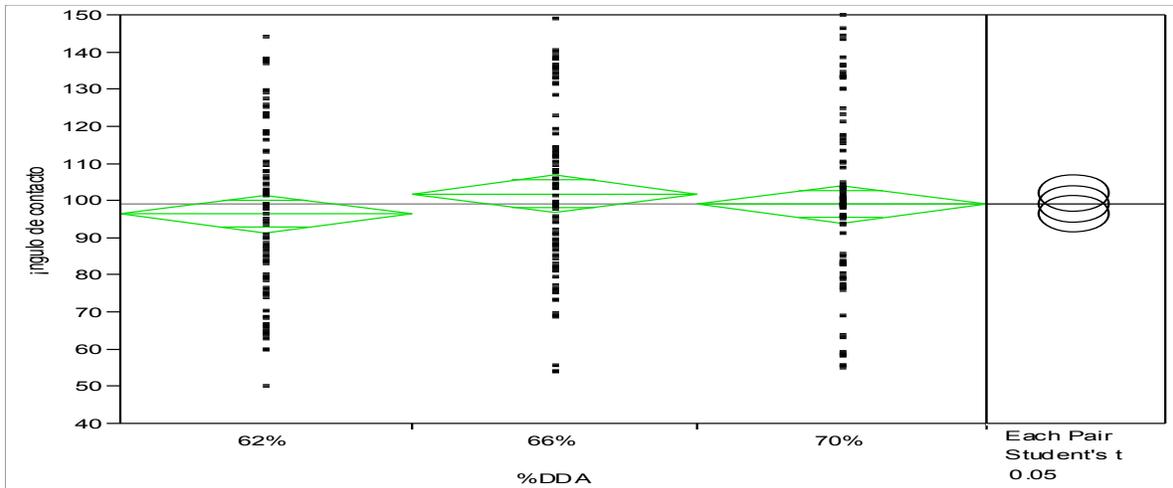


Figura 150. Gráfico ANOVA y comparativo de medias con valor t para %DDA

Respecto al grado de desacetilación, en la figura 150 se puede observar que se marca un valor medio general de 99° ; para el 62% DDA el promedio fue $97^\circ \pm 2.58$ que fue el menor ángulo de contacto promedio; para el 66% DDA, que fue el grado de desacetilación con el mayor ángulo de contacto promedio, la media aritmética fue $102^\circ \pm 2.61$, y para el 70% DDA la media fue de $99^\circ \pm 2.60$, siendo este el valor más cercano a la media general. Para la comparación de medias se observó que todas las medias son significativamente iguales entre ellas, concluyendo que el %DDA no tiene influencia en las mediciones de ángulo de contacto.

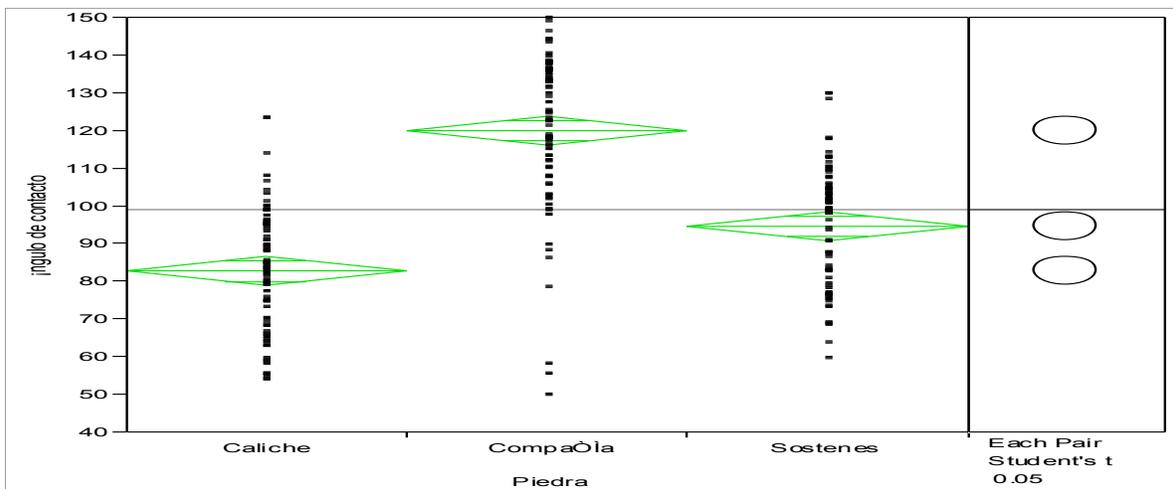


Figura 151. Gráfico ANOVA y comparativo de medias con valor t para el tipo de piedra

Con relación al tipo de piedra en la figura 151 se puede observar que se marca un valor medio general de 99° . Para la piedra caliche el promedio fue $83^\circ \pm 1.95$ que fue el menor ángulo de contacto promedio, mientras que para la piedra Compañía, la media aritmética fue $120^\circ \pm 1.95$, y para la piedra Sóstenes la media fue de $95^\circ \pm 1.95$, siendo este el valor más cercano a la media general. A partir de la comparación de medias se observó que todas las medias son significativamente diferentes entre ellas, concluyendo así que el tipo de piedra si tiene influencia

en las mediciones de ángulo de contacto, lo que tiene sentido en virtud de la naturaleza y composición diferente de cada material.

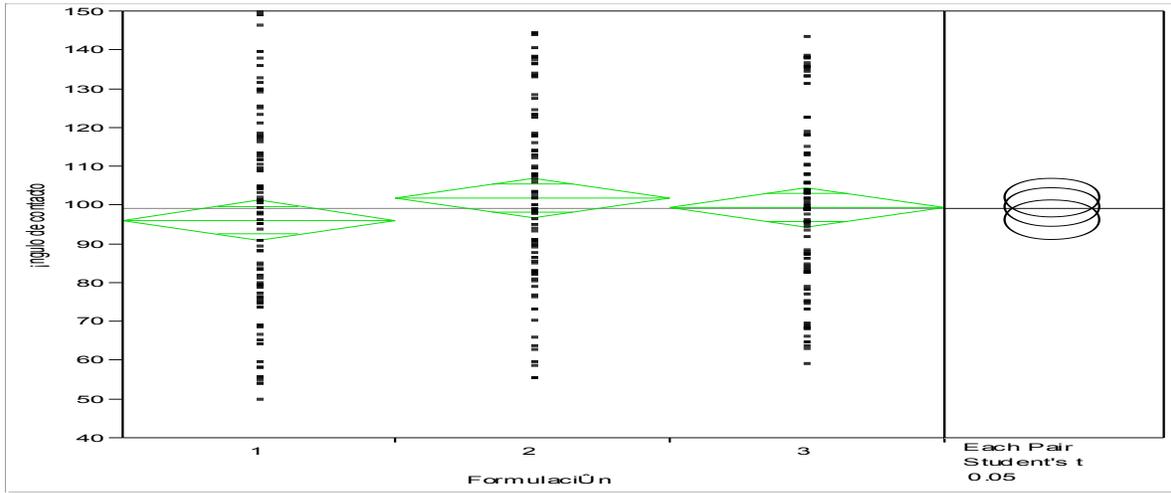


Figura 152. Gráfico ANOVA y comparativo de medias con valor t para distintas formulaciones con quitosano extraído

El estudio estadístico relativo a las formulaciones empleadas, refleja en la figura 152 que se marca un valor medio general de 99°. Para la formulación 1 el promedio fue 96° ± 2.60 que fue el menor ángulo de contacto promedio; para la formulación 2, que fue la formulación con el mayor ángulo de contacto promedio, la media aritmética fue 102° ± 2.60, y finalmente para la formulación 3 la media fue de 99° ± 2.60, siendo éste el valor más cercano a la media general, sin embargo, en esta ocasión todos los promedios están muy cercanos al valor del promedio global. Las medias son significativamente iguales entre ellas, por lo que puede aseverarse que la formulación usada para hidrificar a los materiales no influye en las mediciones de ángulo de contacto.

A manera general de los análisis estadísticos se rescata que la naturaleza de la piedra tiene influencia notoria en la creación de superficies hidrófobas, mientras que el %DDA y la formulación empleada no tienen efecto estadístico en el grado de hidrofobicidad de la muestra.

Puede sugerirse en principio, que para tratamientos futuros se usen grados de desacetilación con una marcada diferencia para así poder observar de mejor manera si en realidad no hay influencia de este factor en el ángulo de contacto medido, así como el uso de formulaciones con diferencias más marcadas en su composición. Con los resultados obtenidos hasta el momento, se observó que el grado de desacetilación no influyó en el factor de respuesta, por lo que se puede usar cualquier grado de desacetilación obtenido, sin embargo, se sugiere usar el mayor, ya que puede traer ventajas en otras áreas. Por otra parte, la formulación tampoco tuvo efecto en la variable de respuesta, aplicándose en todo caso la que se prepare con menos reactivos en favor de la economía.

7.3.2.3.6 Energía libre superficial.

Con los valores obtenidos para los ángulos de contacto estático en los tres medios, se procedió a la determinación de la energía libre superficial, que es una forma de medir el grado de hidrofobicidad de una superficie. En las **Tablas 28 y 29** se pueden observar las energías libres superficiales, tanto por el método de Owens como por ácido-base para las formulaciones 13, 14, 1, 2 y 3.

Tabla 28. Energías libres superficiales de materiales pétreos tratados con formulaciones 13 y 14, obtenidas por el método de Owens y Ácido-Base.

Energía Libre superficial					
Muestra	Formulación	Energía Libre Superficial (mN/m) Teoría ácido-base	Energía Libre Superficial (mN/m) Teoría Owens	Promedio de energía libre superficial Teoría ácido-base (mN/m)	Promedio de energía libre superficial Teoría Owens (mN/m)
Caliche Bloque	13	35.33	35.32	31.32	34.18
Compañía	13	13.28	11.21		
Caliche Laja	13	58.45	72.58		
Sóstenes	13	18.21	14.60		
Caliche Bloque	14	39.05	38.59	44.27	54.07
Compañía	14	62.17	84.87		
Sóstenes	14	31.58	38.74		

De la **Tabla 27** se puede observar que usando cualquiera de las 2 teorías seleccionadas (Owens y Acido-base) para la determinación de la energía libre superficial, la formulación que resulto ser la más hidrofóbica es la 13, la cual consta de MeTHEOS y Quitosano en conjunto (0.5g-0.5%) comparándola con la formulación 14 que hidrófuga y consolida al mismo tiempo.

Por otra parte, si se considera el dato proporcionado por Emma Spooner [134] en que una energía superficial baja es considerada a partir de los 40 mN/m, sin importar el modelo, al menos 5 muestras tratadas, son totalmente hidrófobas y por promedio general la formulación 13 brinda al ser aplicada en el material pétreo una superficie hidrófoba.

En general las piedras con mayor hidrofóbicidad independiente de la formulación y del modelo de adquisición de datos son las piedras de origen silíceo, seguidas de las de tipo calcáreo, por lo que es posible decir que el hidrofugante tiene mayor afinidad por las piedras tipo silíceas, aunque se observa que hay buenos resultados para las tipo calcáreas, por otra parte podemos observar que

la formulación que nos da ángulos de contacto más altos, energías superficiales más pequeñas y por tanto mayor hidrofobicidad es la formulación 13, en donde sólo se hidrófuga, teniendo así la teoría que el hidrofugante al aplicarse por separado logra una mejor cobertura del material.

Tabla 29. Energías libres superficiales de materiales pétreos tratados con formulaciones 1, 2 y 3, obtenidas por el método de Owens y Ácido-Base.

Muestra	Formulación	%DDA	Energía Libre superficial		Promedio de energía libre superficial Teoría ácido-base (mN/m)	Promedio de energía libre superficial Teoría Owens (mN/m)		
			Energía Libre Superficial (mN/m) Teoría ácido-base	Energía Libre Superficial (mN/m) Teoría Owens				
Caliche	1	62%	25.91	29.32	26.92	24.42		
	2		30.95	21.97				
	3		11.57	23.80				
Compañía	1		62%	5.67	5.91	7.24	7.90	
	2			6.50	10.08			
	3			15.42	8.96			
Sóstenes	1			62%	0.00	25.30	17.84	15.79
	2				35.99	19.91		
	3				12.46	17.61		
Caliche	1	66%			46.98	48.62	23.44	21.33
	2				1.22	18.24		
	3				33.58	19.49		
Compañía	1		66%		10.19	5.79	6.08	4.41
	2				8.97	4.19		
	3				1.62	3.87		
Sóstenes	1			66%	37.00	16.28	24.96	20.75
	2				0.00	17.10		
	3				21.40	14.62		
Caliche	1	70%			21.82	28.15	29.85	27.21
	2				14.26	29.75		
	3				28.94	24.75		
Compañía	1		70%		13.57	4.19	4.64	4.65
	2				12.46	3.16		
	3				6.25	7.18		
Sóstenes	1			70%	21.98	15.97	25.64	15.39
	2				33.67	14.61		
	3				26.61	16.10		

De la **Tabla 29** se puede observar que los resultados promedio de las energías libres superficiales de las 2 teorías son muy similares, así como que usando la teoría de Owens para la determinación de la energía libre superficial, el grado de desacetilación (%DDA) que resultó ser el más hidrofóbico es el 66%, tal como los ángulos de contacto promedio lo indican, mientras que usando la teoría ácido-base para la determinación de la energía libre superficial el 62% DDA es el más hidrofóbico, lo cual difiere un poco de los datos de ángulo de contacto antes observados (**figura 154**).

Para la interpretación de los datos obtenidos, tomando como referencia lo señalado por Spooner [134], en que una energía superficial baja es considerada a partir de los 40 mN/m, sin importar el modelo, tan sólo una muestra supera el dato la cual es la piedra caliche, formulación 1 con 66% DDA (marcado en rojo en la **Tabla 29**). Las restantes 26 muestras son totalmente hidrófobas al tener una energía superficial por debajo de los 40 mN/m, siendo importante remarcar que ningún promedio de energía libre superficial por ningún modelo supera los 40 mN/m.

Debe indicarse que las energías libres superficiales con el modelo ácido-base van desde los 47 mN/m hasta 0 mN/m para las superficies más hidrófobas, mientras que para el modelo de Owens van desde 49 mN/m hasta 3.16 mN/m para las muestras más hidrofóbicas. Lo cual se corrobora con la **Figura 153**.

En la **figura 153** se denota que la formulación 2 con la teoría ácido-base y 3 con la teoría Owens son las que proporcionan al ser aplicadas en el material pétreo las superficies más hidrófobas. Estas formulaciones constan de MeTHEOS y quitosano en conjunto, la formulación 2 es la que contiene más componente silíceo (1g-0.5%), la formulación 3 se compone de quitosano en mayor concentración (0.5g-1%). Por otra parte, se observa en la **figura 153** que independiente del modelo usado para la determinación de energías libres superficiales la piedra con superficies más hidrófobas es la Compañía, seguida de Sóstenes y finalmente el caliche.

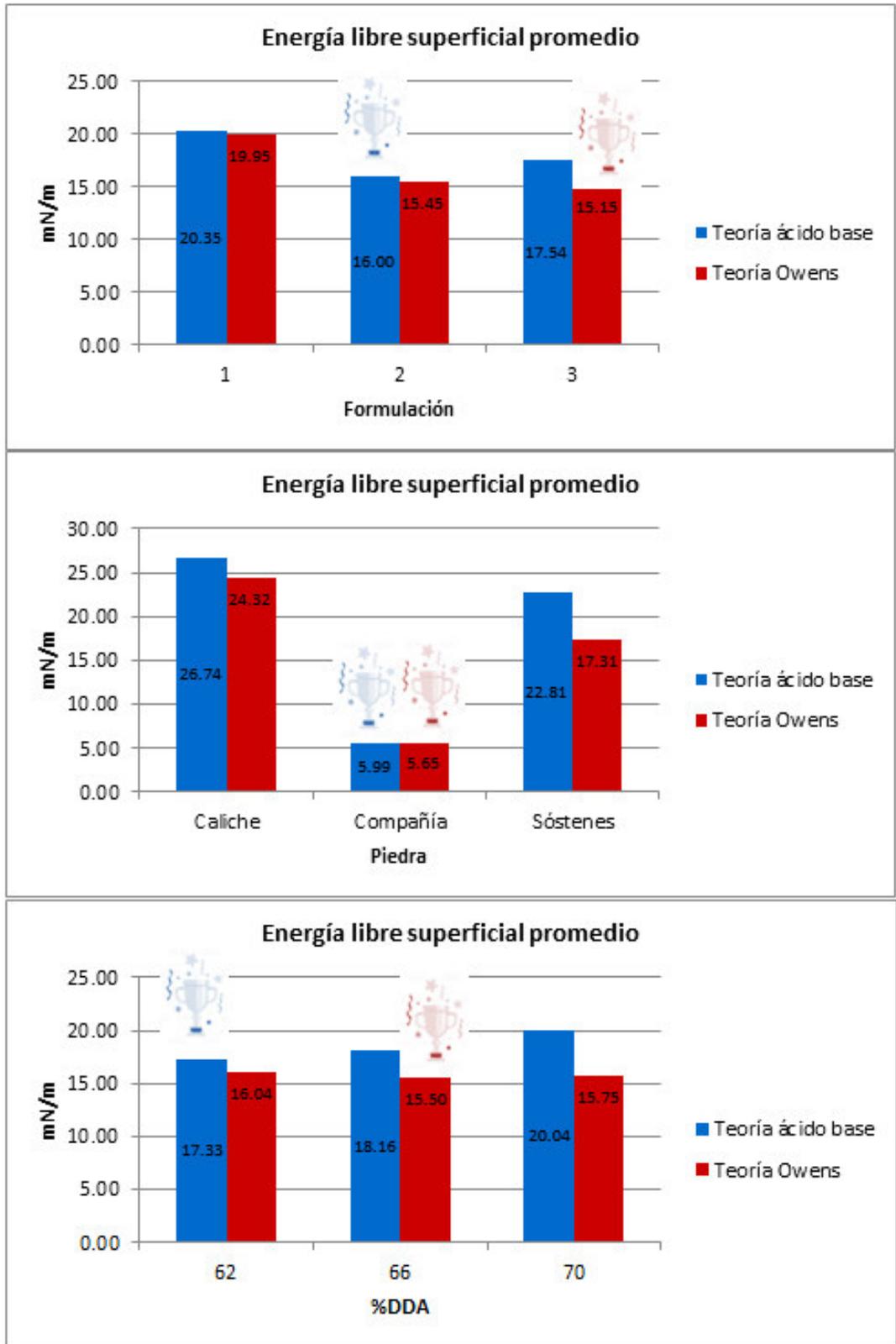


Figura 153. Graficas de energías libres superficiales expresadas en mN/m según distintos factores, con teoría ácido-base y teoría Owens.

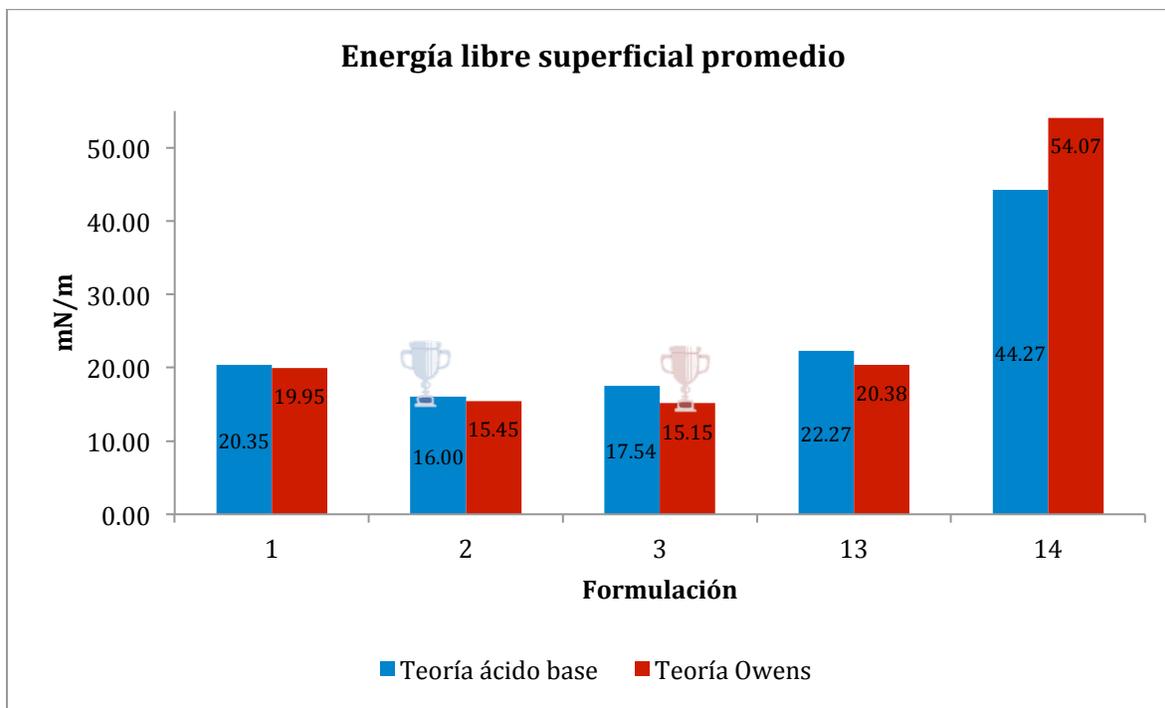


Figura 154. Gráfico comparativo de Energía libre superficial promedio expresada en mN/m según la formulación empleada, usando formulaciones con %DDA variables de quitosano extraído (1, 2 y 3) y quitosano comercial (13 y 14).

En la figura 154 se puede observar que los valores encontrados en las formulaciones 1 y 13 correlacionan muy bien, siendo muy similares, dejando ver así la reproducibilidad y robustez de la formulación en donde se emplean 0.5 g de MeTHEOS con 10 mL de quitosano al 0.5% para las 3 piedras en ambos experimentos (caliche bloque, compañía y Sóstenes). Por otra parte la formulación que resulto ser la que al aplicarla obtiene superficies más hidrófobas fue la 2 para la teoría ácido-base y para la teoría Owens la formulación 3, mientras que la formulación 14 que es la que contiene consolidante e hidrofugante en ella, es la que obtiene las energías superficiales más altas, además es esta la única formulación que en promedio sobrepasa los 40 mN/m, siendo entonces una formulación que no permite la obtención de una superficie hidrofóbica, aunque su valor no esta tan alejado a los 40 mN/m.

En general como ya fue mencionado las piedras con mayor hidrofobicidad independiente de la formulación y del modelo de adquisición de datos son las piedras de origen silíceo, seguidas de las de tipo calcáreo, por lo que es posible decir que el hidrofugante tiene mayor afinidad por las piedras tipo silíceas, aunque se observa que hay buenos resultados para las tipo calcáreas, por otra parte podemos observar que la formulación que nos da ángulos de contacto más altos, energías superficiales más pequeñas y por tanto mayor hidrofobicidad es la formulación 2, para el modelo ácido-base.

7.3.3 Actividad Antimicrobiana.

En la **Tabla 30** se muestran los resultados obtenidos para las pruebas antimicrobianas previas que se realizaron con las soluciones de quitosano y de los híbridos, cabe mencionar que estos resultados son productos de un cultivo de microorganismos mixto, tomado en la calle subterránea de Guanajuato, Gto.

Tabla 30. Porcentaje de Inhibición de diferentes Soluciones

Solución	Diámetro del Disco (cm)	Halo de Inhibición (cm)	%Inhibición
Agua	0.6	0.6	0
Ácido Acético al 1%	0.6	0.6	0
QUI 0.5%	0.6	0.7	16.7
QUI 1%	0.6	0.8	33.3
QUI 1.5%	0.6	0.9	50.0
THEOS-QUI (0.5%)	0.6	0.8	33.3
MeTHEOS-QUI (0.5%)	0.6	0.7	16.7
QUI Calentado 0.5%	0.6	0.7	16.7
Cloruro de benzalconio	0.6	1.0	66.7

Para los valores del porcentaje de inhibición se observa que tanto el control negativo como el testigo absoluto, no tienen inhibición alguna de microorganismos, mientras que para las soluciones de quitosano la mayor inhibición se denota con el quitosano al 1.5%, siendo esta del 50% de inhibición, así como aumentar que en el caso de los híbridos se presentó inhibición de microorganismos, sin embargo en ninguno de los casos esta inhibición logró superar a la observada por el Cloruro de Benzalconio (Control positivo) con el 67% de inhibición.

Se deben realizar más estudios sobre el tema pero en este estudio primario, los híbridos demuestran tener actividad antimicrobiana por lo tanto tienen capacidad de inhibición de microorganismos.

8. Conclusiones

Como ha sido patente en este estudio, a lo largo de los años los silanos glicosilados han tenido múltiples aplicaciones, ya que por sus características tales como su completa solubilidad en agua y las propiedades de la sílice que proviene de estos (inercia, gran estabilidad térmica y propiedades de textura), su uso ha sido explotado en diversas áreas. A ello debe añadirse, que su síntesis no es complicada, y además se considera amigable con el medio ambiente. Hay claras razones para considerar la importancia de estudiar estos silanos glicosilados.

Recientemente en el grupo de investigación de química y tecnología del silicio del departamento de química del campus Guanajuato de la Universidad de Guanajuato, ha propuesto un uso diferente y no antes reportado a los derivados THEOS y MeTHEOS (ejemplos de silanos glicosilados), al ser la base de formulaciones consolidante e hidrofugante, respectivamente, para la conservación de materiales pétreos constructivos silíceos y calcáreos de monumentos históricos, tomando en cuenta que presentan ventajas sobre sus precursores (TEOS y MeTEOS), al ser completamente solubles en agua y además presentar biocompatibilizar con polisacáridos, lo que explica que el vehículo de impregnación en los tratamientos de los materiales, sea el vital líquido evitando así el uso de disolventes orgánicos para la aplicación de las formulaciones y desde luego su capacidad de polimerizar *“in situ”*. Por otro lado, la compatibilidad con sustratos de naturaleza silícea y calcárea es un gran reto.

Las formulaciones propuestas, han buscado subsanar problemáticas latentes en la conservación de materiales pétreos como lo es la incapacidad de poder consolidar materiales de origen calcáreo, por lo que el estudio se ha basado en la síntesis de los híbridos THEOS-Quitosano y MeTHEOS-Quitosano, ya que el polisacárido natural, el cual no había sido utilizado antes con fines de conservación de materiales pétreos, viene a flexibilizar el gel de sílice generado a partir de silanos modificados con etilenglicol (THEOS y MeTHEOS) y a brindar la compatibilidad con el material pétreo carbonatado (calcita), y potencialmente a proteger de desarrollos microbianos al material conservado, dada su capacidad antimicrobiana y antifúngica, aspecto aún por estudiarse a mayor profundidad.

La síntesis de los precursores de las formulaciones (THEOS y MeTHEOS) fue realizada a escalas de hasta 25 g con rendimientos adecuados por transesterificación directa con etilenglicol (92 y 97%, respectivamente). Con el fin de optimizar las condiciones de la reacción, se realizó un monitoreo mediante RMN de ^{29}Si , encontrando que la reacción concluye a las 7 horas, prácticamente la mitad del tiempo normalmente reportado en la literatura. Así mismo, se propone el empleo de la reacción de Piers-Rubinsztajn como nueva alternativa para la síntesis, observando que la reacción se efectúa a menor temperatura y tiempo de reacción (de 140 °C en TD a 95 °C en PR) y tiempo de reacción (de 15 h en TD a 10 h en PR) y con rendimientos equiparables.

Las formulaciones híbridas se prepararon empleando como polisacárido el quitosano, éste fue extraído del exoesqueleto de camarón y obtenido con grados de desacetilación de 65 y hasta el 85% (%DDA).

Se llevó a cabo la síntesis y caracterización de los híbridos THEOS-quitosano y MeTHEOS-quitosano, con quitosano procedente de 2 fuentes, tanto comercial como el citado extraído. Los híbridos fueron obtenidos como películas delgadas, geles y líquidos, según fuera el caso, llegando con ello a la conclusión de que las propiedades esperadas del gel, película o formulación pueden regularse según la concentración de sus precursores. La caracterización se realizó por diferentes métodos espectroscópicos de análisis. Los estudios de degradación térmica a partir de los datos obtenidos por FTIR y por DTG/DTA, muestran una muy buena estabilidad térmica de las películas, que se degradan térmicamente a los 350 °C.

Una parte muy importante de este trabajo fue demostrar que existe un enlace covalente entre el silano (silanos reactivos procedentes de la hidrólisis completa del THEOS o el MeTHEOS) y el carbono 6 de la estructura del quitosano. El estudio de la interacción se realizó mediante dos diferentes experimentos que consistieron en experimentos por RMN en estado sólido (CPMAS) de ^{13}C y ^{29}Si de películas del híbrido, así como con la secuencia de pulsos DOSY, que refuerza las evidencias de la formación del híbrido THEOS-quitosano y con ello la interacción propuesta. Con la información obtenida, se ha propuesto un mecanismo de interacción entre silano y quitosano.

La aplicación de las formulaciones consolidante e hidrofugante, se realizó en muestras de dos edificios de la ciudad de Guanajuato (Templo de la Compañía y monumento al General Sóstenes Rocha) y en muestras de caliche. Los dos primeros de naturaleza silícea y el caliche de naturaleza calcárea. El caliche es el material constructivo empleado en el sitio arqueológico "Cerro de Los Remedios" ubicado en Comonfort, Guanajuato.

El desempeño de las formulaciones en los materiales tratados se realizó principalmente por determinaciones de dureza para el caso del consolidante, y para el hidrofugante a partir de las mediciones del ángulo de contacto estático y dinámico. El incremento en la dureza es de al menos un 10%, mientras que los ángulos de contacto, a partir de los cálculos de la energía libre superficial o energía libre de hidrofobicidad, ilustran el carácter hidrofóbico de los materiales. Es importante mencionar, que las propiedades texturales de los materiales no se modifican, por lo que pueden tener un libre intercambio del agua con el exterior, con grado adecuado de repelencia al agua, lo que es adecuado ya que ello ayuda a que la piedra sufra un menor estrés por los ciclos de congelamiento y descongelamiento. Deberán de efectuarse las pruebas correspondientes a fin de verificar lo antes dicho.

Se determinó que la mejor formulación probada es aquella que tiene el mayor %DDA y usa la menor concentración tanto de silano como de quitosano, (formulación 1, 70%DDA), ya que esto implica un mayor aumento de dureza en los materiales pétreos, un mayor ángulo de contacto, y sería de esperar una mayor protección antimicrobiana, aspecto aún por estudiar.

Con respecto a la evaluación del desempeño de las formulaciones basadas en su penetración y distribución en el material pétreo, se descubrió que las propiedades de fluorescencia intrínseca del quitosano se mantienen y se ven potenciadas en el híbrido, pudiendo ser ésta una manera de verificar dicho desempeño, como un método alternativo al que en algunos reportes se cita, y que tiene que ver con el uso de la fluoresceína.

Los resultados obtenidos muestran que existe compatibilidad entre las formulaciones desarrolladas silano-quitosano cuyo vehículo de aplicación es el agua tanto en materiales silíceos como calcáreos.

9. *Perspectivas*

En función de los resultados obtenidos, se considera que dentro de la continuación de este proyecto se establece la necesidad de realizar las siguientes actividades que permitan contar con datos complementarios que refuercen los logrados en esta tesis:

Con respecto a la síntesis de THEOS y MeTHEOS y una vez que se ha propuesto el uso de la reacción de Piers-Rubinsztajn, es conveniente preparar y aplicar las formulaciones tanto con quitosano comercial como con el extraído del exoesqueleto del camarón. Respecto al quitosano, debe determinarse su peso molecular.

Es necesario continuar con la aplicación de consolidante e hidrofugante en los materiales pétreos tanto silíceos como calcáreos, ampliando el tipo de muestra y probando o comparando los métodos de impregnación por brocha y spray, a fin de establecer la eficiencia de uno u otro.

Las muestras que han sido consolidadas e hidrofugadas deben ser sujetas a evaluaciones en distintos periodos de tiempo, lo que es fundamental para conocer sobre el desempeño del tratamiento a lo largo del tiempo.

Utilizando el procedimiento descrito para la formación de pastillas de material pétreo, realizar la impregnación de estos para después realizar la prueba de compresión uniaxial, también llamada prueba del disco brasileño, con el fin de determinar el grado de consolidación en acuerdo a la norma establecida para tal fin.

Deben de realizarse experimentos de RMN en estado sólido de los materiales tratados (^{13}C , ^{29}Si y ^{27}Al) y cotejarlos respecto a los materiales sin tratamiento, a fin de elucidar la interacción y con ello verificar la compatibilidad que presentan las formulaciones con los materiales pétreos tanto silíceos como calcáreos.

Una vez que se han realizado pruebas muy preliminares de la actividad antimicrobiana del quitosano y de las formulaciones THEOS-QUI y MeTHEOS-QUI, este estudio deberá de estudiarse con detalle a fin de elucidar si es posible que las formulaciones puedan ser consideradas también con acción para prevenir o inhibir el biodeterioro.

De igual importancia, es la realización de estudios de emisión de fluorescencia en sólidos en los materiales consolidados e hidrofugados a fin de establecer con certeza si la propiedad intrínseca del quitosano en el híbrido es eficaz para determinar el grado de penetración y la dispersión de la formulación como un medio más que permita evaluar el desempeño de los tratamientos.

La realización de pruebas de intemperismo acelerado, para conocer la vida útil del tratamiento es otra actividad pendiente y requerida.

Si bien se ha determinado la estabilidad térmica de las películas, es necesario realizar otras pruebas complementarias mediante irradiación con luz visible, realizando estudios tanto por espectrofotometría de UV-Visible como de RMN en estado sólido, a fin de no dejar dudas sobre su estabilidad ante la radiación UV. De manera igualmente complementaria, deben de caracterizarse las películas obtenidas de THEOS-QUI, MeTHEOS-QUI y QUI para observar sus propiedades mecánicas y ópticas, visualizando además otras posibles aplicaciones.

Debe obtenerse la caracterización mineralógica de los materiales que han sido tratados y cotejarse con la ya existente de los materiales sin tratar. La caracterización mineralógica implica los estudios por análisis térmico, absorción atómica y difracción de rayos-X de polvos.

Si bien se han realizado amplios estudios de la determinación del grado de hidrofobicidad a través del ángulo de contacto estático y dinámico, los estudios de permeabilidad al vapor de agua tanto en las películas de los híbridos como en los materiales pétreos con y sin tratamiento con la formulación hidrofugante MeTHEOS-QUI, se consideran que complementarían la información ya obtenida.

Siempre será de interés conocer las características de la sílice que puede obtenerse de las formulaciones motivo de este trabajo, considerando que ha sido un tema de estudio e investigación muy recurrente en la literatura en los años recientes.

10. Bibliografías

- [1] R. Zárraga Núñez, J. A. Cervantes Jáuregui, D. E. Álvarez Gasca, V. Reyes Zamudio y M. del C. Salazar Hernández. *Acta Universitaria. Universidad de Guanajuato*. **2006**. 16(2), 38-50
- [2] Francisco Jiménez. 2009. Meteorización. 20/Septiembre/2019, de Chileagricolas Sitio web: <https://fcojimenez.wixsite.com/chileagricola/copia-de-procesos-formadores-del-su>
- [3] C. Salazar-Hernández, J. Cervantes, S. Alonso. *J. of Sol-Gel Science and Technol.* **2010**. 54(1), 77-82
- [4] Diccionario de la Real Academia Española. *23ª Edición*. Madrid, España: Felipe IV. **2014**.
- [5] R. Zárraga, J. Cervantes, C. Salazar-Hernández, G. Wheeler. *Journal of Cultural Heritage*. **2010**. 11, 138-144
- [6] R. M. Esbert Alemany. *Revista del instituto del patrimonio histórico español*. **2003**. 2, 1-20
- [7] C. Esposito Corcione, R. Manno, M. Frigione. *Prog. Org. Coat.* **2016**. 97, 222-232
- [8] I. del Hierro, Y. Pérez. *Revista Otarq*. **2016**. 1, 171-180
- [9] Ficha técnica de THEOS. *Fluoro Chem*. CAS: 17622-94-5. **2011**
- [10] Ficha técnica de TEOS. *Gelest*. CAS: 78-10-4. **2015**
- [11] Ficha técnica de Cloroformo. *Sigma Aldrich*. CAS: 67-66-3 . **2017**
- [12] N. C. J. Brinker, G. W. Scherer. *Sol Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. **1990**. Academic Press. 912
- [13] J. A. Cervantes Jáuregui. *Extenso proyecto de Conacyt 284510*. **2016-2017**. Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato.
- [14] L. Forest, V. Gibiat, T. Woignier. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1998**. 13, 329-333
- [15] S. Ponyrko, L. Kobera, J. Brus, L. Matějka. *Polymer*. **2013**. 54, 6271-6282
- [16] C. Salazar-Hernández, M. J. Puig-Alquiza, R. Miranda, J. A. Cervantes. *J. of Cultural Heritage*. **2015**. 16(2), 185-191
- [17] R M. E. Martínez Fuentesvilla, J. A. Cervantes Jáuregui, G. Álvarez Guzmán. *Verano de la Investigación Científica. Jóvenes en la ciencia revista de investigación científica*. **2017**. 3(2), 853-857

- [18] G. H. Wang, L.M. Zhang. *J. Phys. Chem. B.* **2006.** 110(49), 24864-24868
- [19] Y. A. Shchipunov, T. Y. Karpenko, A. V. Krekoten. *Composite Interfaces.* **2005.** 11(8-9), 587-607
- [20] X. Feigao, Z. Weiping, L. Dan. *Progress in Organic Coatings.* **2019.** 127, 45-54
- [21] Y. A. Shchipunov, T. Y. Karpenko. *Langmuir.* **2004.** 20(10), 3882-3887
- [22] Y. A. Shchipunov, T. Y. Karpenko, A. V. Krekoten, I. V. Postnova. *Journal of Colloid and Interface Science.* **2005.** 287(2), 373-378
- [23] Y. A. Shchipunov, y O. N. Khlebnikov. *Colloid Journal.* **2011.** 73(3), 418-429
- [24] L. M. Zhang, G. H. Wang, Z. Xing. *J. Mater. Chem.* **2011.** 21, 4650-4656
- [25] G. H. Wang, L. M. Zhang. *Carbohydrate Polymers.* **2018.** 202, 523-529
- [26] A. M. Barberena-Fernández, M. T. Blanco-Varela, P. M. Carmona-Quirog. *Cement and Concrete Composites.* **2019.** 95, 271-276
- [27] F. Mohammadi, O. Mirzaee, M. Tajally. *Optical Materials.* **2018.** 85, 174-182
- [28] I. del R. Zamora García. *Enlace Químico.* **2007.** 16, 171-176
- [29] A. M. Barberena-Fernández, P.M. Carmona-Quiroga, M.T. Blanco-Varela. *Cement and Concrete Composites.* **2015.** 55, 145-152
- [30] J. Cervantes, R. Zárraga, C. Salazar-Hernández. *Applied Organometallic Chemistry.* **2012.** 26, 157-163
- [31] C. Salazar-Hernandez, R. Zárraga, S. Alonso, S. Sugita, S. Calixto, J. Cervantes. *J Sol-Gel Sci Technol.* **2009.** 49, 301-310
- [32] C. Salazar-Hernández, M. Salazar-Hernández, R. Carrera-Cerritos, E. Elorza, J. M. Mendoza-Miranda, R. Navarro. *J Sol-Gel Sci Technol .* **2017.** 81, 405-412
- [33] B. Sena da Fonseca, M. J. Ferreira, M. G. Tarybaa, S. Picarra, A. P. Ferreira Pinto, M. de F. Montemor. *Journal of Cultural Heritage.* **2019.** 37, 63-72
- [34] A. P. Ferreira Pinto, J. Delgado Rodrigues, S. Bracci, B. Sacchi. *Proceedings Int. Symp. "Stone Consolidation in Cultural Heritage. Research and Practice", Lisbon, Edited by J. Delgado Rodrigues & J.M. Mimoso. Published by LNEC.* **2008.** Lisbon, May 2008, 71-79
- [35] N. Weiss, I. Slavid, G. Wheeler. *In: Vasco Fassina, Editor, Proceedings of the Ninth International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Venice.* **2000.** 1, 533-540

- [36] G. Wheeler, J. Mendes-Vivar, E.S. Goins and C.J. Brinker. *In: Vasco Fassina, Editor, Proceedings of the Ninth International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Venice.* **2000.** 2, 541-545
- [37] C. Kapridaki, A. Verganelaki, P. Dimitriadou, P. Maravelaki-Kalaitzaki. *Materials.* **2018.** 11(5), 684-707
- [38] R. C. Mehrotra, R. P. Narain. *Indian Journal of Chemistry.* **1967.** 5(9), 444-448
- [39] S. Hartmann, D. Brandhuber, N. Hüsing. *Accounts of Chemical Research.* **2007.** 40(9), 885-894
- [40] K. Sattler, M. Gradzielski, K. Mortensen, H. Hoffmann. *Berichte der Bunsengesellschaft/Physical Chemistry Chemical Physics.* **1998.** 102(11), 1544-1547
- [41] K. Sattler, H. Hoffmann. *Progress in Colloid and Polymer Science.* **1999.** 112. 40-44
- [42] H. Cheng, R. Tamaki, R. M. Laine, F. Babonneau, Y. Chujo, D. R. Treadwell. *Journal of the American Chemical Society.* **2000.** 122(41), 10063-10072
- [43] M. Meyer, A. Fischer, H. Hoffmann. *Journal of Physical Chemistry B.* **2002.** 106 (7), 1528-1533
- [44] N. Hüsing, C. Raab, V. Torma, A. Roig, H. Peterlik. *Chemistry of Materials.* **2003.** 15(14), 2690-2692
- [45] Y. A. Shchipunov, T. Y. Karpenko, I. Y. Bakunina, Y. V. Burtseva, T. N. Zvyagintseva. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods.* **2004.** 58(1), 25-38
- [46] D. Brandhuber, V. Torma, C. Raab, H. Peterlik, A. Kulak, N. Hüsing. *Chem. Mater.* **2005,** 17(3), 4262-4271
- [47] D. Brandhuber, N. Hüsing, C. K. Raab, V. Torma, H. Peterlik. *J. Mater. Chem.* **2005,** 15(18), 1801–1806
- [48] S. V. Patwardhan, K. Shiba, C. Raab, N. Hüsing, S. J. Clarson. *American Chemical Society.* **2005.** 11, 150-163
- [49] Y. A. Shchipunov, A. Kojima, T. Imae. *Journal of Colloid and Interface Science.* **2005.** 285(2). 574–580
- [50] Y. A. Shchipunov, Y.V. Burtseva, T.Y. Karpenko, N.M. Shevchenko, T.N. Zvyagintseva. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic.* **2006.** 40(1-2), 16–23
- [51] I. Y. Bakunina, O. I. Nedashkovskaya, T. N. Zvyagintseva, Y. A. Shchipunov. *Russian Journal of Applied Chemistry.* **2006.** 79(5), 827-832
- [52] G. H. Wang, L. M. Zhang. *J. Phys. Chem. B.* **2007.** 111, 10665-10670

- [53] Z. Zhang, J. Buitenhuis. *Small*. **2007**, 3(3), 424 – 428
- [54] S. Takahashi, Y. Ikkai, C. Rodriguez-Abreu, K. Aramaki, T. Ohsuna, K. Sakamoto. *Chemistry Letters*. **2007**. 36(1), 182-183
- [55] J. Geserick, N. Hüsing, R. Roßmanith, C. K. Weiss, K. Landfester, Y. Denkwitz, R. J. Behm, U. Hörmann, U. Kaiser. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2007**. 1007. S04-13.
- [56] Y. Shchipunov, N. Shipunova. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. **2008**. 63, 7–11
- [57] L. Liu, S. K. Gill, Y. Gao, L. J. Hope-Weeks, K. H. Cheng. *Forensic Science International*. **2008**. 176, 163–172
- [58] A. M. Collins, S. N. Olof, J. M. Mitchels, S. Mann. *J. Mater. Chem.* **2009**. 19, 3950–3954
- [59] J. Köhler, A. Feinle, M. Waitzinger, N. Hüsing. *J Sol-Gel Sci Technol* . **2009**. 51, 256–263
- [60] R. Schiller, C. K. Weiss, J. Geserick, N. Hüsing, K. Landfester. *Chem. Mater.* **2009**, 21, 5088–5098
- [61] J. Tang, J. Liu, J. Yang, Z. Feng, F. Fan, Q. Yang. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2009**. 335, 203–209
- [62] S. Takahashi, Y. Ikkai, K. Sakamoto, C. Rodríguez Abreu, K. Aramaki. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2009**. 335, 70–76
- [63] T. Nakamura, H. Yamada, Y. Yamada, A. Gürtanyel, S. Hartmann, N. Hüsing, K. Yano. *Langmuir*. **2010**. 26(3), 2002–2007
- [64] S. Moran, M. Altstein. *Materials*. **2011**, 4, 469-486
- [65] Y. N. Kulchin, A. V. Bezverbny, O. A. Bukin, S. S. Voznesensky, S. S. Golik, A. Y. Mayor, Y. A. Shchipunov, I. G. Nagorny. *Laser Physics*. **2011**. 21(3), 630–636
- [66] J. Geserick, T. Fröschl, N. Hüsing, G. Kucerova, M. Makosch, T. Diemant, S. Eckleb, R. Jürgen Behm. *Dalton Trans.* **2011**. 40, 3269–3286
- [67] M. Keppeler, J. Holzbock, J. Akbarzadeh, H. Peterlik, N. Hüsing. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2011**. 2, 486–498.
- [68] M. Keppeler, N. Hüsing. *New J. Chem.* **2011**. 35, 681–690
- [69] M. Gharagozlou. *Chemistry Central Journal*. **2011**. 5(19), 1-7
- [70] M. Gharagozlou. *J. Chin. Chem. Soc.* **2012**. 59, 884-890
- [71] R. Rychtarikova, S. Sabata, J. Hetflejš, G. Kuncova. *J Sol-Gel Sci Technol*. **2012**. 61, 119–125

- [72] P. N. Catalano, N. S. Bourguignon, G. S. Alvarez, C. Libertun, L. E. Diaz, M. F. Desimone, V. Lux-Lantos. *J. Mater. Chem.* **2012.** 22, 11681-11687
- [73] O. Yesil-Celiktas, S. Cumana, I. Smirnova. *Chemical Engineering Journal.* **2013.** 234, 166–172
- [74] I. Postnova, V. Silant'ev, M. H. Kim, G. Y. Song, I. Kim, C. S. Hac, Y. Shchipunov. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.* **2013.** 103, 31– 37
- [75] K. M. Sergeeva, I. V. Postnova, Y. A. Shchipunov. *Colloid Journal.* **2013.** 75(6), 714–719
- [76] Y.N. Kul'chin, S.S. Golik, D.Y. Proschenko, A.A. Chekhlenok, I.V. Postnova, A.Y. Mayor, Y.A. Shchipunov. *Quantum Electronics.* **2013.** 43 (4) 370 – 373
- [77] P. N. Coneski, N. K. Weise, J. H. Wynne. *J. APPL. POLYM. SCI.* **2013.** 162-173
- [78] P. N. Coneski, N. K. Weise, P. A. Fulmer, J. H. Wynne. *Progress in Organic Coatings.* **2013.** 76, 1376–1386
- [79] J. Nestor, A. Vílchez, C. Solans, J. Esquena. *Langmuir.* **2013.** 29, 432–440
- [80] I. V. Postnova, L. J. Chen, Y. A. Shchipunov. *Colloid Journal.* **2013.** 75(2), pp. 231–233
- [81] S. K. Singh, K. Y. Rhee, S.-Y. Lee, S.-J. Park. *Macromolecular Research.* **2015.** 23(1), 21-29
- [82] E. Reátegui, L. Kasinkas, K. Kniesz, M. A. Lefebvre, A. Aksan. *J. Mater. Chem. B.* **2014.** 2, 7440-7448
- [83] D. Proschenko, A. Mayor, O. Bukin, S. Golik, I. Postnova, Y. Shchipunov, Y. Kulchin. *Advanced Materials Research.* **2014.** 1025-1026, 776-781
- [84] S. Flaig, J. Akbarzadeh, P. Dolcet, S. Gross, H. Peterlik, N. Hüsing. *Chem. Eur. J.* **2014.** 20, 1 – 12
- [85] S. Hartmann, M. S. Elsaesser, N. Hüsing. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014.** 640(3-4), 641–648
- [86] D. Proschenko, A. Mayor, O. Bukin, S. Golik, A. Chekhlenok, I. Postnova, Y. Shchipunov, Y. Kulchin. *Advanced Materials Research.* **2014.** 834-836, 60-63
- [87] A.N. Galkina, A. A. Sergeev. *Solid State Phenomena.* **2014.** 213, 216-221
- [88] S. S. Voznesenskiy, A. Sergeev, A. N. Galkina, Y. N. Kulchin, Y. A. Shchipunov, I. V. Postnova. *Optics Express.* **2014.** 22(2), 2105-2110
- [89] N. V. Povarova, M. S. Baranov, S. N. Kovalchuk, I. V. Semiletova, K. A. Lukyanova, V. B. Kozhemyako. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry.* **2015.** 41(3), 338–339

- [90] Y. N. Shkryl, V. P. Bulgakov, G. N. Veremeichik, S. N. Kovalchuk, V. B. Kozhemyako, D. G. Kamenev, I. V. Semiletova, Y. O. Timofeeva, Y. A. Shchipunov, Y. N. Kulchin. *Bioprocess Biosyst Eng.* **2016.** 39, 53–58
- [91] D. G. Kamenev, Y. N. Shkryl, G. N. Veremeichik, V. A. Golotin, N. N. Naryshkina, Y. O. Timofeeva, S. N. Kovalchuk, I. V. Semiletova, V. P. Bulgakov. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology.* **2015.** 15, 10046–10049
- [92] Y. Shchipunov, I. Postnova, S. Sarin. *Colloid Polym Sci.* **2015.** 293, 3369–3380
- [93] M. Keppeler, J. Holzbock, J. Akbarzadeh, H. Peterlik, N. Hüsing. *Journal of the Ceramic Society of Japan.* **2015.** 123(9), 764-769
- [94] S. Flaig, J. Akbarzadeh, H. Peterlik, N. Hüsing. *J Sol-Gel Sci Technol.* **2015.** 73, 103–111
- [95] R. M. Laine, J. C. Furgal, P. Doan, D. Pan, V. Popova, X. Zhang. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016.** 55, 1065 –1069
- [96] M. Gharagozloua, B. Ramezanzadehb, Z. Baradaran. *Applied Surface Science.* **2016.** 377, 86–98
- [97] F. Putz, R. Morak, M. S. Elsaesser, C. Balzer, S. Braxmeier, J. Bernardi, O. Paris, G. Reichenauer, N. Hüsing. *Chem. Mater.* **2017.** 29, 7969–7975
- [98] A. V. Koshkin, N. A. Aleksandrova, D. A. Ivanov. *J Sol-Gel Sci Technol.* **2017.** 81, 303–310
- [99] C. Balzer, A. M. Waag, S. Gehret, G. Reichenauer, F. Putz, N. Hüsing, O. Paris, N. Bernstein, G. Y. Gor, A. V. Neimark. *Langmuir.* **2017.** 33, 5592–5602
- [100] I. Postnova, S. Sarin, V. Silantsev, Y. Shchipunov. *Colloid Polym Sci.* **2017.** 295, 549–554
- [101] I. V. Postnova, C.-S. Hac, Y. A. Shchipunov. *Colloid Journal.* **2017.** 79(3), 378–385
- [102] N. Rameli, K. Jumbri, R. A. Wahab, A. Ramli, F. Huyop. *Journal of Physics: Conf. Series.* **2018.** 11230, 1-7
- [103] Y. N. Shkryl, I. V. Semiletova, A. V. Nepomnyaschiy, S. N. Kovalchuk, G. N. Veremeichik, T. V. Avramenko, V. P. Bulgakova, Y. A. Shchipunov, S. S. Voznesenskiy, V. B. Kozhemyako. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry.* **2018.** 44(4), 469–471
- [104] S. S. Voznesenskiy, A. Y. Popik, E. L. Gamayunov, T. Y. Orlova, Z. V. Markina, I. V. Postnova, Y. A. Shchipunov. *Eur Biophys J.* **2018.** 47, 87-98
- [105] I. Postnova, S. Voznesenskiy, A. Sergeev, A. Galkina, Y. Kulchin, Y. Shchipunov. *Colloids and Surfaces A.* **2018.** 536, 3–9
- [106] F. Putz, A. Waag, C. Balzer, S. Braxmeier, M. S. Elsaesser, L. Ludescher, O. Paris, W. J. Malfait, G.

- Reichenauer, N. Hüsing. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2019**. 288, 1-10
- [107] C. Koczwara, S. Rumswinkel, L. Hammerschmidt, M. Salihovic, M. S. Elsaesser, H. Amenitsch, O. Paris, N. Hüsing. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**. 2, 5279–5291
- [108] L. Ludescher, R. Morak,, C. Balzer, A. M. Waag, S. Braxmeier, F. Putz, S. Busch, G. Y. Gor, A. V. Neimark, N. Hüsing, G. Reichenauer, O. Paris. *Langmuir*. **2019**, 35, 11590–11600
- [109] I. V. Postnova, L. J. Chenc, Y. A. Shchipunov. *Colloid Journal*. **2019**. 81(2), 158-164
- [110] B. A. Kamino, A. M. Szawiola, T. Plinta, T. P. Bender. *Canadian Journal of Chemistry*. **2019**. 97(5), 378-386
- [111] I. Aranaz, R. Harris, A. Heras. *Current Organic Chemistry*. **2010**. 14, 308-330
- [112] G. Ayala Valencia. *Scientia Agroalimentaria*. **2015**.2, 32-38
- [113] H. Huang, F. Liu, S. Chen, Q. Zhao, B. Liao, Y. Long, Y. Zeng, X. Xia. *Biosensors and Bioelectronics*. **2013**. 42, 539-544
- [114] A. A. Barra, A. S. Romero, J. B. Beltramino. *Escuela Agropecuaria Provincial N° 1 de Gobernador Gregores, Pcia. de Santa Cruz, Argentina*. **2012**. 1, 1-10
- [115] Á. López, J. Rivas, M. Loaiza, M. Sabino. *Revista de la Facultad de Ingeniería U.C.V.* **2010**. 25(2), 133-143
- [116] E. Ruiz-Hitzky, K. Ariga, Y. Lvov. *Entrapment of Biopolymers into Sol—Gel-derived Silica Nanocomposites*. En *Bio-inorganic Hybrid Nanomaterials*. **2008**. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 75-103.
- [117] Y. A. Shchipunov. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2003**. 268, 68–76
- [118] S. Hartmann. *Hierarchically Organized (Hybrid) Silica Monoliths for the Application as Stationary Phases in HPLC*. **2009**. Starnberg. Deutschland: Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Ulm. 1er Edición. 239
- [119] N. Hüsing, D. Brandhuber, P. Kaiser. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. **2006**. 40(2-3), 131-139
- [120] N. Hüsing. *Design of Inorganic and Inorganic-Organic Hybrid Materials by Sol-Gel Processing – From Nanostructures to Hierarchical Networks*. En *Sol-Gel Methods for Materials Processing*. **2008**. Springer, Dordrecht. 91-104
- [121] N. Hüsing, S. Hartmann. *Inorganic–Organic Hybrid Porous Materials*. En *Inorganic–Organic Hybrid Porous Materials*. **2009**. Springer, Boston, MA. 193-227

- [122] M. V. Ivanenko, E. Y. Nikitina, T. G. Khonina, E. V. Shadrina, M. E. Novoselova, D. K. Kuznetsov, M. S. Karabanalov. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. **2019**. 92(2), 376-385
- [123] C. P. Larralde-Corona, M. R. Santiago-Mena, A. M. Sifuentes-Rincón, I. C. Rodríguez-Luna, M. A. Rodríguez-Pérez, K. Shirai, J. A. Narváez-Zapata. *Environmental Biotechnology*. **2008**. 80, 167-177
- [124] D. Alonso, M. Gimeno, J. D. Sepúlveda-Sánchez, K. Shirai. *Carbohydrate Research*. **2010**. 345(6), 854-859
- [125] T. Kumar Saha, N. Chandra Bhoumik, S. Karmaker, M. Ghani Ahmed, H. Ichikawa, Y. Fukumori. *J. Water Resource and Protection*. **2010**. 2, 898-906
- [126] H. Hernández-Cocoletzi, E. Aguila Almanza, O. Flores Agustin, E. L. Viveros Nava, E. Ramos Cassellis. *Superficies y Vacío*. **2009**. 22(3), 57-60
- [127] S. Beil, A. Schamberger, W. Naumann, S. Machill, K-H. van Pée. *Carbohydrate Polymers*. **2012**. 87, 117-122
- [128] A. Baxter, M. Dillon, K. D. A. Taylor, G. A. F. Roberts. *Int. J. Biol. Macromol.* **1992**. 14(June), 166-169
- [129] R. Czechowska-Biskup, D. Jarosińska, B. Rokita, P. Ulański, J. M. Rosiak. *Progress on Chemistry and Application of Chitin and Its* **2012**. 17, 5-20
- [130] C. A. Ramírez Barragán, E. Delgado Fornué, J. A. Andrade Ortega. *Journal CIM*. **2016**. 4(1), 769-776
- [131] J. A. Soto Fuentes. *Aplicaciones y evaluación al desempeño de nuevas formulaciones consolidante e hidrofugante. Tesis para obtener el grado de ingeniero químico*, 183
- [132] Laboratorio de Ensayos Industriales. *Ensayo de dureza*. **2017**. *Manual de laboratorio de Ensayos Industriales del Instituto Nacional Superior del Profesorado Técnico*. 8
- [133] Facultad de Ingeniería de Argentina. *Ensayos de dureza*. **2006**. *Apuntes para clase de Dureza en la Facultad de Ingeniería de Argentina*. 30
- [134] Diener electronic. **2016**. Surface Energy. 19/noviembre/2019, de Diener electronic. Plasma-surface-technology Sitio web: plasma.com/en/plasmatechnik/lexikon/interface-energy/
- [135] Emma Spooner. **2017**. A Guide to Surface Energy. 19/noviembre/19, de University of Sheffield en colaboración con Ossila Ltd. Sitio web: <https://www.ossila.com/pages/a-guide-to-surface-energy>
- [136] M. J. Santos Sánchez. *Teoría y Simulación de Histéresis Angular en Gotas Sésiles*. **2012**. *Tesis Doctoral de Facultad de Ciencias, Salamanca*. 174
- [137] F. J. Montes Ruiz-Cabello. *Efecto de la rugosidad y heterogeneidad superficial en fenómenos de mojado*. **2009**. *Tesis Doctoral de Universidad de Granada*. 4(1), 141

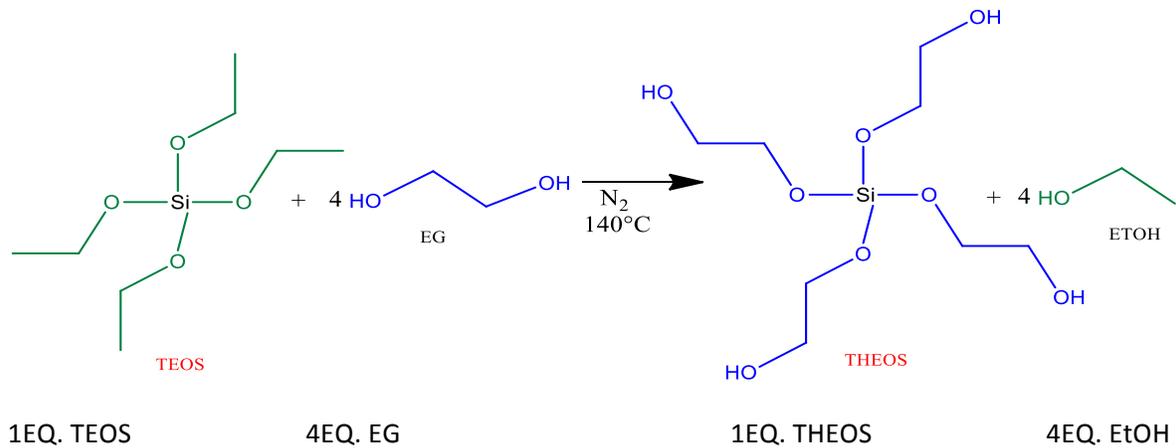
- [138] A. Pérez Cordero, J. Rojas Sierra, J. Rodríguez Ruiz, I. Arrieta Álvarez, Y. Arrieta Álvarez, A. Rodríguez Carrascal. *Rev. Colomb. Biotecnol.* **2014**. XVI (1), 104-110
- [139] L. Heux, J. Brugnerotto, J. Desbrieres, M-F. Versali, and M. Rinaudo. *Biomacromolecules*. **2000**. 1, 746-751
- [140] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlie, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg. *Organometallics*. **2010**. 29(9), 2176-2179
- [141] A. G.B. Pereira, E. C. Muniz, Y. -L. Hsieh. *Carbohydrate Polymers*. **2015**. 123, 46-52
- [142] M. R. Derrick, D. Stulik, J. M. Landry. *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*. **1999**. The Getty Conservation Institute, Los Angeles. 252
- [143] T. Vazquez Moreno, M. T. Blanco Varela. *Materiales de Construcción*. **1981**. 182, 41-48
- [144] R. H. López. *Caracterización de Medios Porosos y Procesos Percolativos y de Transporte*. **2004**. Tesis para optar al Grado de Doctor en Física, Universidad Nacional de San Luis, Argentina. 131
- [145] J. Gallego Punzano. *Empleo de adsorbentes como aditivos en cementos: caracterización y aplicaciones en la eliminación de contaminantes ambientales*. **2014**. Tesis para Master de Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad de Oviedo. 78
- [146] O. Bergada Miró. *Biomacromolecules*. **2000**. 1, 746-751
- [147] J. Coronas, V. Sebastián. *Biomacromolecules*. **2000**. 1, 746-751
- [148] Universidad Don bosco. *Biomacromolecules*. **2000**. 1, 746-751
- [149] Daniel Anthony. **2011**. Hardness Scale for Various Materials. 11/Marzo/2020, de AutoDrill. Sitio web: <http://www.drill-hq.com/2011/11/hardness-scale-for-various-materials/>
- [150] Hermenegildo Rodríguez Galbarro. **2018**. Ensayos de dureza en los Materiales, tutorial N° 218. 11/Marzo/2020, de Ingemecánica, Sitio web: <https://ingemecanica.com/tutorialsemanal/tutorialn218.html>
- [151] C. R. Morcombe, K. W. Zilm. *Journal of Magnetic Resonance*. **2003**. 162, 479-486
- [152] UMAT. (2019). Servicios - Espectroscopiade Infrarrojo. 10/abril/2020, de Gobierno de México. <https://www.cicy.mx/unidad-de-materiales/servicio/espectroscopia-de-infrarrojo>
- [153] E. Manals-Cutiño, M. Penedo-Medina, G. Giralt-Ortega. *Tecnología Química. RTQ*. **2011**. 31(2), 180-190
- [154] NMR LAB. Diffusion NMR. 23/Abril/2020, de NMR lab at the Institute of Chemistry, The Hebrew University of Jerusalem. <http://chem.ch.huji.ac.il/nmr/techniques/other/diff/diff.html>

- [155] Apuntes de Seminario Jacobo Gómez Lara. **05/marzo/2020**. Titulado "Espectroscopia de difusión ordenada DOSY-NMR para la caracterización de radios hidrodinámicos, coeficientes de difusión e índices de poli dispersión en moléculas pequeñas, polímeros, fármacos peptídicos y proteínas. Ortogonalidad con DLS y UPLC-MS" por José Enrique Herbert Pucheta
- [156] H. Moreno Ramón, S. Ibáñez Asensio. *Anexo 1: Brazilian Test*. **2005**. *Estudio del fallo en uniones adhesivas con materiales compuestos*. 92-104
- [157] C. E. Ontiveros-Ortega, R. Villegas-Sanchez. *Idea. Criterios y Métodos*. **2013**. PH Boletín 32, 21-29
- [158] L. Valderrama, H. Miranda. *ENTME-Natal-RN*. **2005**. XXI, 570-576
- [159] C. S. Bortz, J. Stecich, B. Wonneberger, I. Chin. *Int. J. Rock Mech. Min. Sci. & Geomech. Abstr.* **1993**. 30(7), 1559-1562
- [160] P. M. Carmona-Quiroga, R. M. J. Jacobs, S. Martínez-Ramírez, H. A. Viles. *PLOS ONE*. **2017**. 12(2), 1-18
- [161] D. García-Romero, H. L. Chávez-García, J. C. García-Perdomo, N. Díaz-González, J. A. Pérez-Velasco. *XV Congreso Latinoamericano de Patología de la Construcción y VII Congreso de Control de Calidad en la Construcción. CONPAT 2019, Tuxtla Gutiérrez, Chiapas, México*. **2019**. 1, 1-9.
- [162] Norma ASTM-C-88-90. Standard Tests Method for Soundness of Aggregates by Use of Sodium Sulfate or Magnesium Sulfate
- [163] Norma ASTM-G-154-06. Standard practice for Operating fluorescent light Apparatus for UV exposure of nonmetallic materials

Apéndice A.

Ejemplos de Cálculos realizados:

Cálculos realizados para una reacción típica de Transesterificación Directa para síntesis de THEOS:



Reactivo	Peso Molecular (g/mol)	Gramos (g)	Mililitros (mL)	Densidad (g/mL)	Moles (n)	Equivalentes químicos (EQ)
TEOS	208.33	20	21.4	0.933	0.096	1
EG	62.07	23.83	21.0	1.133	0.384	4

$$\left(\frac{1 \text{ mol TEOS}}{208.33 \text{ g TEOS}} \right) * (20 \text{ g TEOS}) = 0.096 \text{ moles TEOS}$$

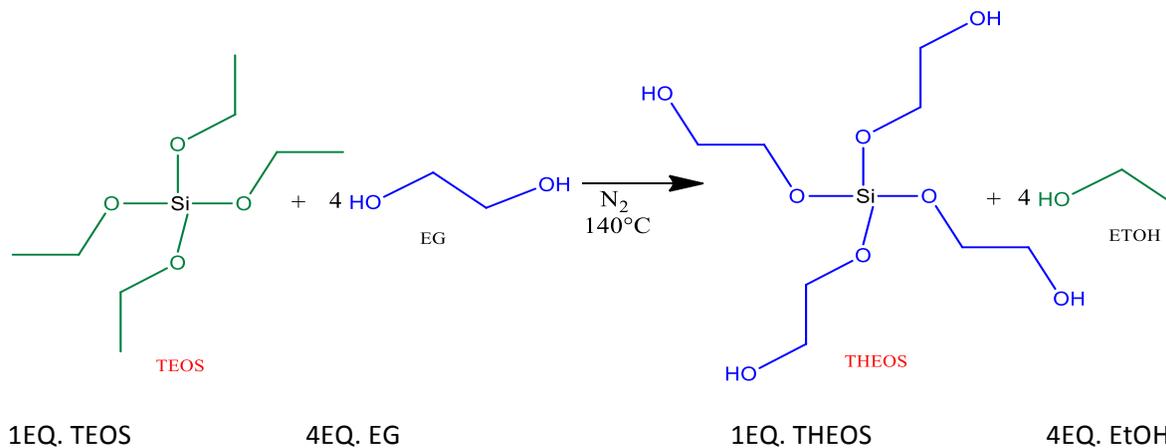
$$(4 \text{ EQ EG}) * \left(\frac{0.096 \text{ moles TEOS}}{1 \text{ EQ TEOS}} \right) = 0.384 \text{ moles EG}$$

$$(0.384 \text{ moles EG}) * \left(\frac{62.07 \text{ g EG}}{1 \text{ mol EG}} \right) = 23.835 \text{ g EG}$$

$$(23.835 \text{ g EG}) * \left(\frac{1 \text{ mL EG}}{1.133 \text{ g EG}} \right) = 21.04 \text{ mL EG}$$

$$(20 \text{ g TEOS}) * \left(\frac{1 \text{ mL TEOS}}{0.933 \text{ g TEOS}} \right) = 21.43 \text{ mL TEOS}$$

Cálculos realizados para determinar el Rendimiento de una reacción típica de Transesterificación Directa para la obtención de THEOS:



Reactivo	Peso Molecular (g/mol)	Gramos (g)	Mililitros (mL)	Densidad (g/mL)	Moles (n)	Equivalentes químicos (EQ)
TEOS	208.33	20	21.4	0.933	0.096	1
EG	62.07	23.83	21.0	1.133	0.384	4
THEOS	272.23	26.13	-	-	0.096	1

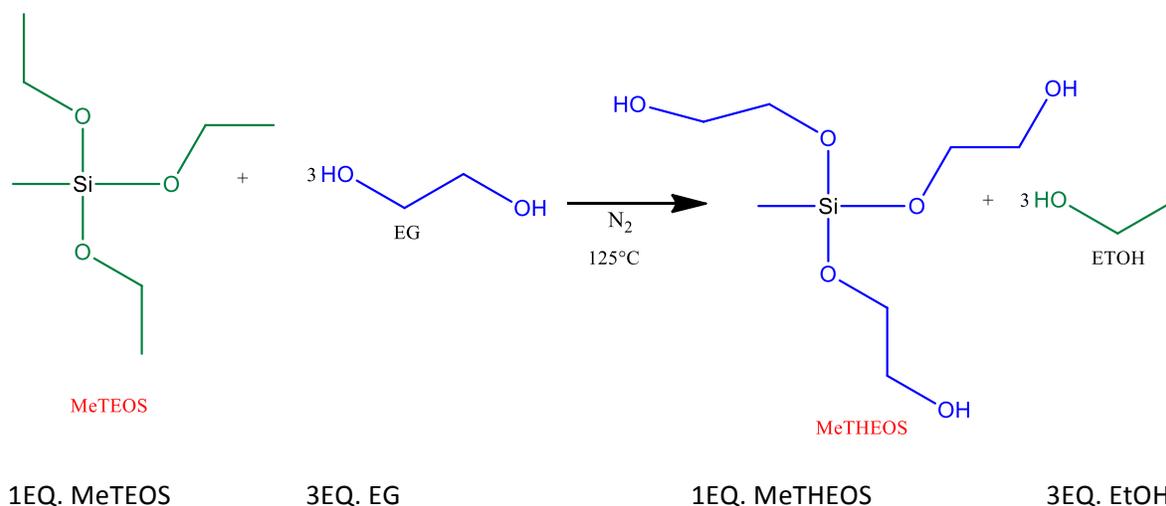
$$\left(\frac{1 \text{ EQ THEOS}}{1 \text{ EQ TEOS}}\right) * (0.096 \text{ n TEOS}) = 0.096 \text{ moles THEOS}$$

$$(0.096 \text{ n THEOS}) * \left(\frac{272.23 \text{ g THEOS}}{1 \text{ mol THEOS}}\right) = 26.13 \text{ g THEOS} \Rightarrow \text{Gramos Teóricos}$$

$$\% \text{Rendimiento} = \left(\frac{\text{g Reales}}{\text{g Teóricos}}\right) * 100$$

$$\% \text{Rendimiento} = \left(\frac{24.09 \text{ g THEOS sintetizado}}{24.66 \text{ g THEOS Teóricos}}\right) * 100 = \mathbf{92.17\%}$$

Cálculos realizados para una reacción típica de Transesterificación Directa para síntesis de MeTHEOS:



Reactivo	Peso Molecular (g/mol)	Gramos (g)	Mililitros (mL)	Densidad (g/mL)	Moles (n)	Equivalentes químicos (EQ)
MeTEOS	178.3	8	8.92	0.897	0.0449	1
EG	62.07	8.35	7.37	1.133	0.1346	3

$$\left(\frac{1 \text{ mol MeTEOS}}{178.3 \text{ g MeTEOS}}\right) * (8 \text{ g MeTEOS}) = 0.0449 \text{ moles TEOS}$$

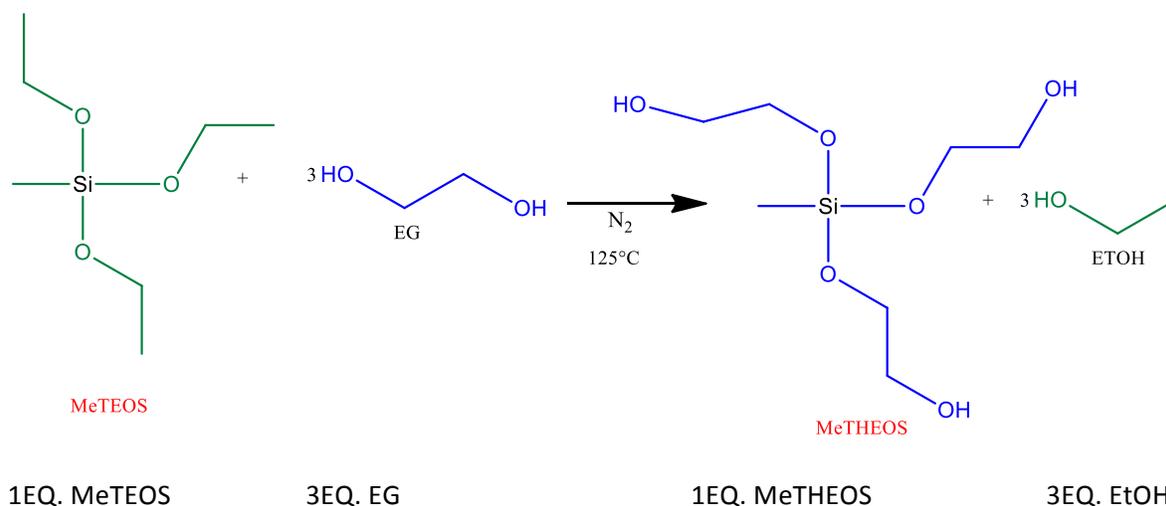
$$(4 \text{ EQ EG}) * \left(\frac{0.0449 \text{ moles MeTEOS}}{1 \text{ EQ MeTEOS}}\right) = 0.1346 \text{ moles EG}$$

$$(0.1346 \text{ moles EG}) * \left(\frac{62.07 \text{ g EG}}{1 \text{ mol EG}}\right) = 8.3549 \text{ g EG}$$

$$(8.3549 \text{ g EG}) * \left(\frac{1 \text{ mL EG}}{1.133 \text{ g EG}}\right) = 7.3741 \text{ mL EG}$$

$$(8 \text{ g MeTEOS}) * \left(\frac{1 \text{ mL MeTEOS}}{0.897 \text{ g MeTEOS}}\right) = 8.9186 \text{ mL MeTEOS}$$

Cálculos realizados para determinar el Rendimiento de una reacción típica de Transesterificación Directa para la obtención de MeTHEOS:



Reactivo	Peso Molecular (g/mol)	Gramos (g)	Mililitros (mL)	Densidad (g/mL)	Moles (n)	Equivalentes químicos (EQ)
MeTEOS	178.3	8	8.92	0.897	0.0449	1
EG	62.07	8.35	7.37	1.133	0.1346	3
MeTHEOS	226.3	10.15	-	-	0.0449	1

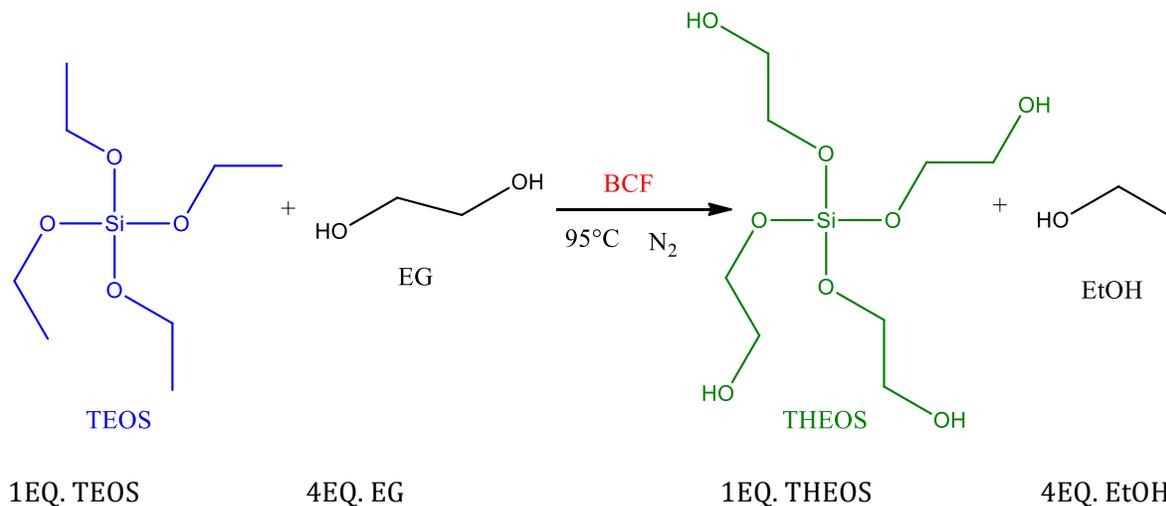
$$\left(\frac{1 \text{ EQ MeTHEOS}}{1 \text{ EQ MeTEOS}}\right) * (0.0449 \text{ n MeTEOS}) = 0.0449 \text{ moles MeTHEOS}$$

$$(0.0449 \text{ n MeTHEOS}) * \left(\frac{226.3 \text{ g MeTHEOS}}{1 \text{ mol MeTHEOS}}\right) = 10.15 \text{ g MeTHEOS} = \text{Gramos Teóricos}$$

$$\% \text{Rendimiento} = \left(\frac{\text{g Reales}}{\text{g Teóricos}}\right) * 100$$

$$\% \text{Rendimiento} = \left(\frac{7.75 \text{ g MeTHEOS sintetizado}}{10.15 \text{ g MeTHEOS Teóricos}}\right) * 100 = \mathbf{76.43\%}$$

Cálculos realizados para una reacción típica de Transesterificación con catalizador de Piers-Rubinsztajn para síntesis de THEOS:



Reactivo	Peso Molecular (g/mol)	Gramos (g)	Mililitros (mL)	Densidad (g/mL)	Moles (n)	Equivalentes químicos (EQ)
TEOS	208.33	2	2.14	0.933	0.00960	1
EG	62.07	2.38	2.10	1.133	0.0384	4
BCF	511.98	0.00294	0.1179 mL x 4 = 0.47 mL	(Solución de 0.25 g/mL)	5.76x10 ⁻⁶	0.0006

$$\left(\frac{1 \text{ mol TEOS}}{208.33 \text{ g TEOS}}\right) * (2 \text{ g TEOS}) = 0.00960 \text{ moles TEOS}$$

$$(4 \text{ EQ EG}) * \left(\frac{0.0090 \text{ moles TEOS}}{1 \text{ EQ TEOS}}\right) = 0.0384 \text{ moles EG}$$

$$(0.0384 \text{ moles EG}) * \left(\frac{62.07 \text{ g EG}}{1 \text{ mol EG}}\right) = 2.3835 \text{ g EG}$$

$$(2.3835 \text{ g EG}) * \left(\frac{1 \text{ mL EG}}{1.133 \text{ g EG}}\right) = 2.10 \text{ mL EG}$$

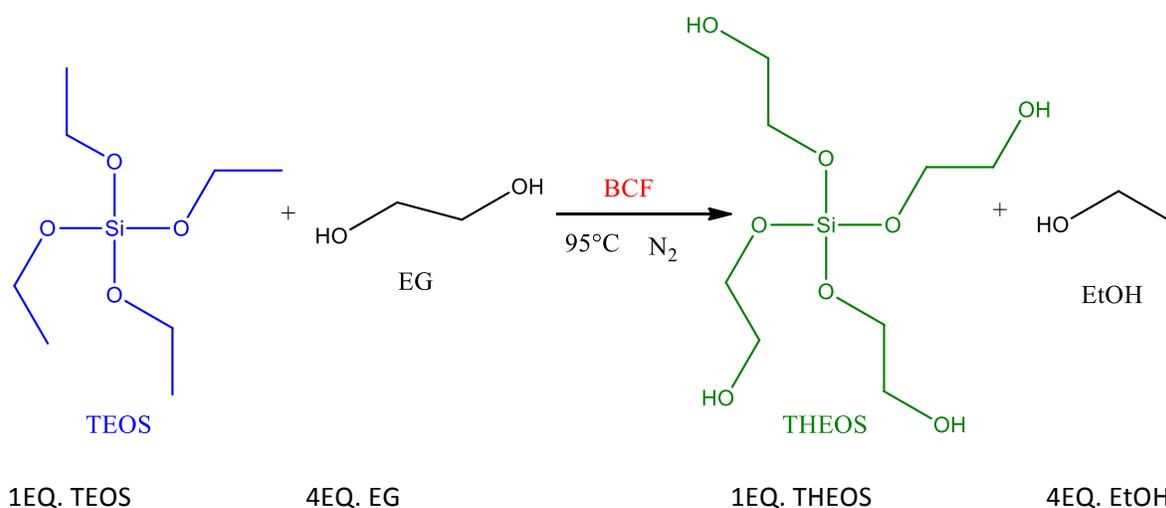
$$(2 \text{ g TEOS}) * \left(\frac{1 \text{ mL TEOS}}{0.933 \text{ g TEOS}}\right) = 2.14 \text{ mL TEOS}$$

$$(0.0006 \text{ EQ BCF}) * \left(\frac{0.00960 \text{ moles TEOS}}{1 \text{ EQ TEOS}}\right) = 5.76 \times 10^{-6}$$

$$(5.76 \times 10^{-6}) * \left(\frac{511.98 \text{ g BCF}}{1 \text{ mol BCF}} \right) = 0.00294 \text{ g BCF}$$

$$(0.00294 \text{ g BCF}) * \left(\frac{1 \text{ mL BCF}}{0.025 \text{ g BCF}} \right) = 0.1179 \text{ mL BCF}$$

Cálculos realizados para determinar el Rendimiento de una reacción típica de Transesterificación con catalizador de Piers-Rubinsztajn para la obtención de THEOS:



Reactivo	Peso Molecular (g/mol)	Gramos (g)	Mililitros (mL)	Densidad (g/mL)	Moles (n)	Equivalentes químicos (EQ)
TEOS	208.33	2	2.14	0.933	0.00960	1
EG	62.07	2.38	2.10	1.133	0.0384	4
BCF	511.98	0.00294	0.1179 mL x 4 = 0.47 mL	(Solución de 0.25 g/mL)	5.76x10 ⁻⁶	0.0006
THEOS	272.23	2.61	-	-	0.096	1

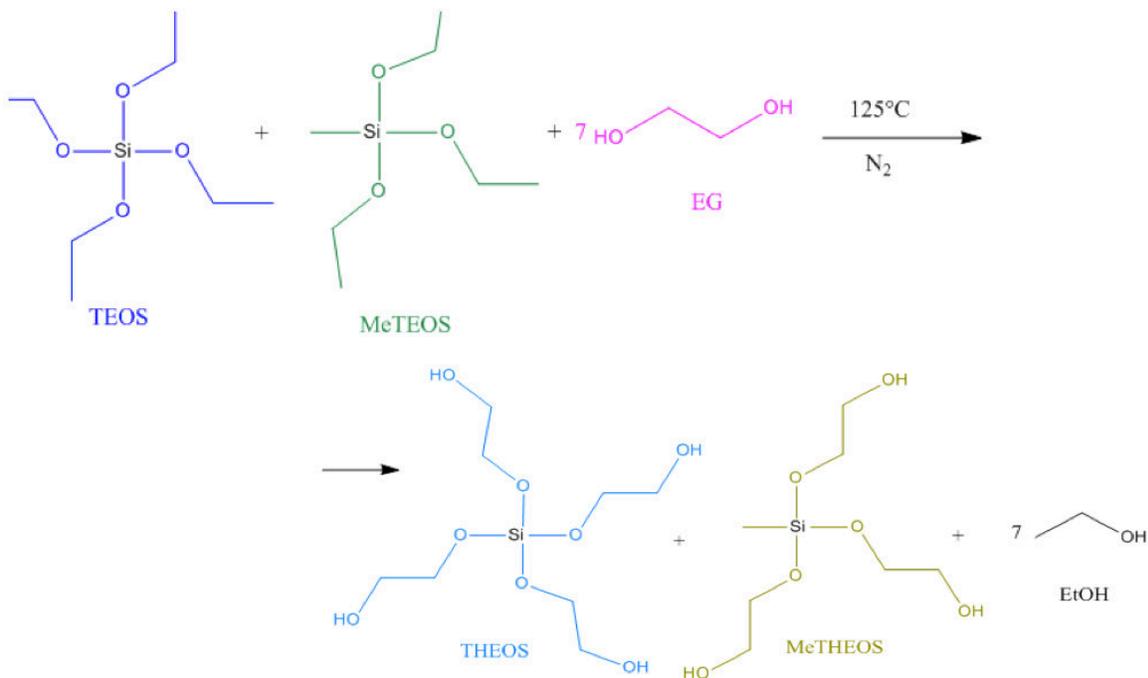
$$\left(\frac{1 \text{ EQ THEOS}}{1 \text{ EQ TEOS}} \right) * (0.0096 \text{ n TEOS}) = 0.0096 \text{ moles THEOS}$$

$$(0.0096 \text{ n THEOS}) * \left(\frac{272.23 \text{ g THEOS}}{1 \text{ mol THEOS}} \right) = 2.61 \text{ g THEOS} \Rightarrow \text{Gramos Teóricos}$$

$$\% \text{Rendimiento} = \left(\frac{\text{g Reales}}{\text{g Teóricos}} \right) * 100$$

$$\% \text{Rendimiento} = \left(\frac{1.47 \text{ g THEOS sintetizado}}{2.61 \text{ g THEOS Teóricos}} \right) * 100 = \mathbf{56.32\%}$$

Cálculos realizados para una reacción típica de Transesterificación Directa para síntesis de THEOS-MeTHEOS:



Reactivo	Peso Molecular (g/mol)	Gramos (g)	Mililitros (mL)	Densidad (g/mL)	Moles (n)	Equivalentes químicos (EQ)
TEOS	208.33	0.5	0.54	0.933	2.40x10 ⁻³	1
MeTEOS	178.3	0.5	0.56	0.897	2.80x10 ⁻³	1
EG	62.07	1.0	0.92	1.133	0.017	7

$$\left(\frac{1 \text{ mol TEOS}}{208.33 \text{ g TEOS}} \right) * (0.5 \text{ g TEOS}) = 0.0024 \text{ moles TEOS}$$

$$(7 \text{ EQ EG}) * \left(\frac{0.0024 \text{ moles TEOS}}{1 \text{ EQ TEOS}} \right) = 0.0168 \text{ moles EG}$$

$$(0.0168 \text{ moles EG}) * \left(\frac{62.07 \text{ g EG}}{1 \text{ mol EG}} \right) = 1.0427 \text{ g EG}$$

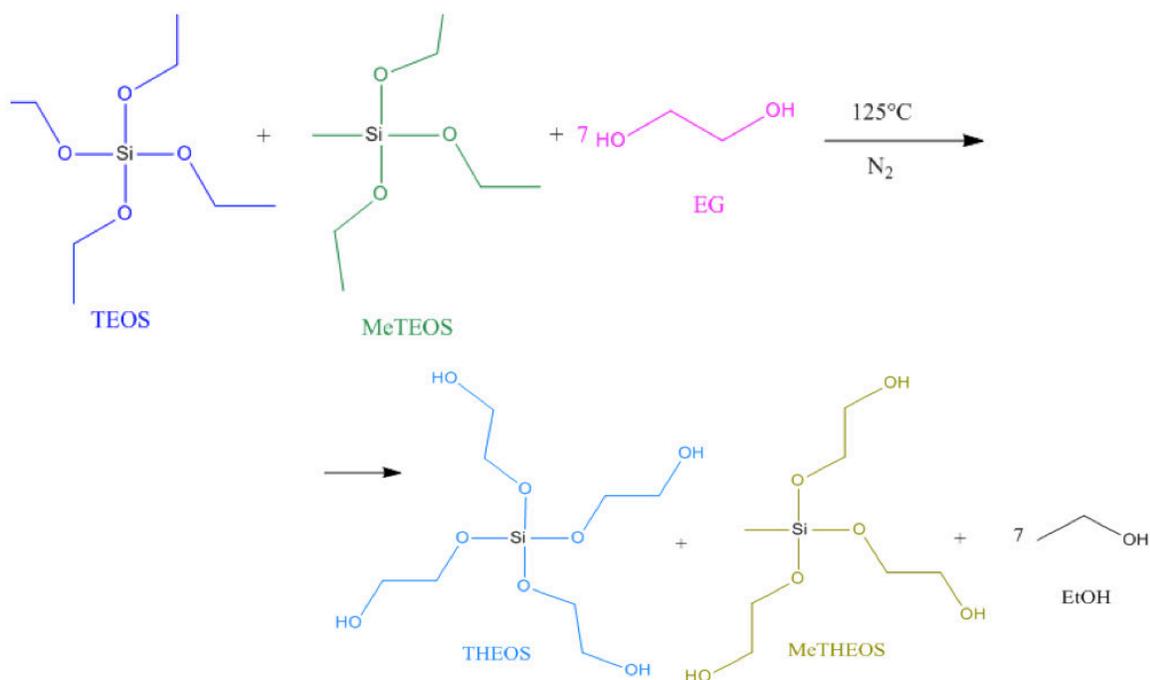
$$(1.0427 \text{ g EG}) * \left(\frac{1 \text{ mL EG}}{1.133 \text{ g EG}} \right) = 0.9204 \text{ mL EG}$$

$$(0.5 \text{ g TEOS}) * \left(\frac{1 \text{ mL TEOS}}{0.933 \text{ g TEOS}} \right) = 0.5359 \text{ mL TEOS}$$

$$(0.5 \text{ g MeTEOS}) * \left(\frac{1 \text{ mL TEOS}}{0.897 \text{ g TEOS}} \right) = 0.5574 \text{ mL MeTEOS}$$

$$\left(\frac{1 \text{ mol MeTEOS}}{178.3 \text{ g TEOS}} \right) * (0.5 \text{ g MeTEOS}) = 0.0028 \text{ moles TEOS}$$

Cálculos realizados para determinar el Rendimiento de una reacción típica de Transesterificación Directa para la obtención de THEOS:



Reactivo	Peso Molecular (g/mol)	Gramos (g)	Mililitros (mL)	Densidad (g/mL)	Moles (n)	Equivalentes químicos (EQ)
TEOS	208.33	0.5	0.54	0.933	2.40x10 ⁻³	1
MeTEOS	178.3	0.5	0.56	0.897	2.80x10 ⁻³	1
EG	62.07	1.0	0.92	1.133	0.017	7
THEOS	272.23		-	-	2.40x10 ⁻³	1
MeTHEOS	226.30		-	-	2.80x10 ⁻³	1

$$\left(\frac{1 \text{ EQ THEOS}}{1 \text{ EQ TEOS}}\right) * (0.0024 \text{ n TEOS}) = 0.0024 \text{ moles THEOS}$$

$$(0.0024 \text{ n THEOS}) * \left(\frac{272.23 \text{ g THEOS}}{1 \text{ mol THEOS}}\right) = 0.6533 \text{ g THEOS} \Rightarrow \text{Gramos Teóricos}$$

$$\left(\frac{1 \text{ EQ MeTHEOS}}{1 \text{ EQ MeTEOS}}\right) * (0.0028 \text{ n MeTEOS}) = 0.0028 \text{ moles MeTHEOS}$$

$$(0.0028 \text{ n MeTHEOS}) * \left(\frac{226.30 \text{ g MeTHEOS}}{1 \text{ mol MeTHEOS}}\right) = 0.6336 \text{ g MeTHEOS} \Rightarrow \text{Gramos Teóricos}$$

$$\text{Gramos Teóricos} = 0.63 \text{ g MeTHEOS} + 0.65 \text{ g THEOS} = 1.28 \text{ gramos}$$

$$\% \text{Rendimiento} = \left(\frac{\text{g Reales}}{\text{g Teóricos}}\right) * 100$$

$$\% \text{Rendimiento} = \left(\frac{0.6539 \text{ g THEOS sintetizado}}{1.28 \text{ g THEOS Teóricos}}\right) * 100 = \mathbf{50.81\%}$$

Apéndice B.

Espectros, termogramas y gráficos de Respaldo

JAGC-IBF-TMH-16052019

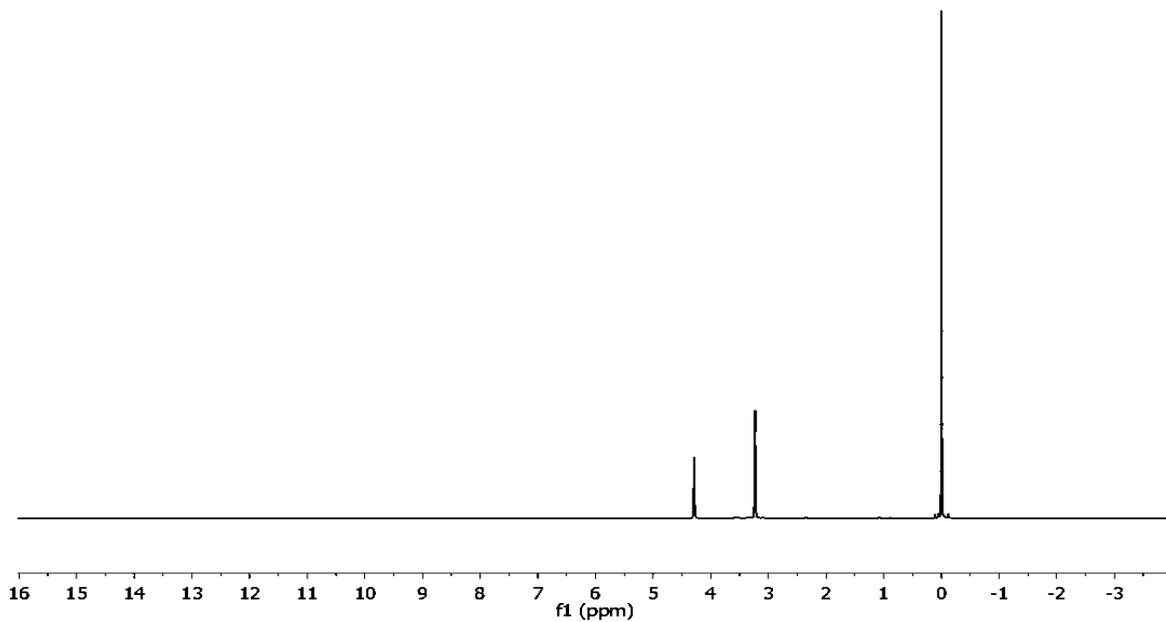


Figura 1. Espectro de RMN de ¹H de Etanol (Residuo de síntesis por PR y TD)

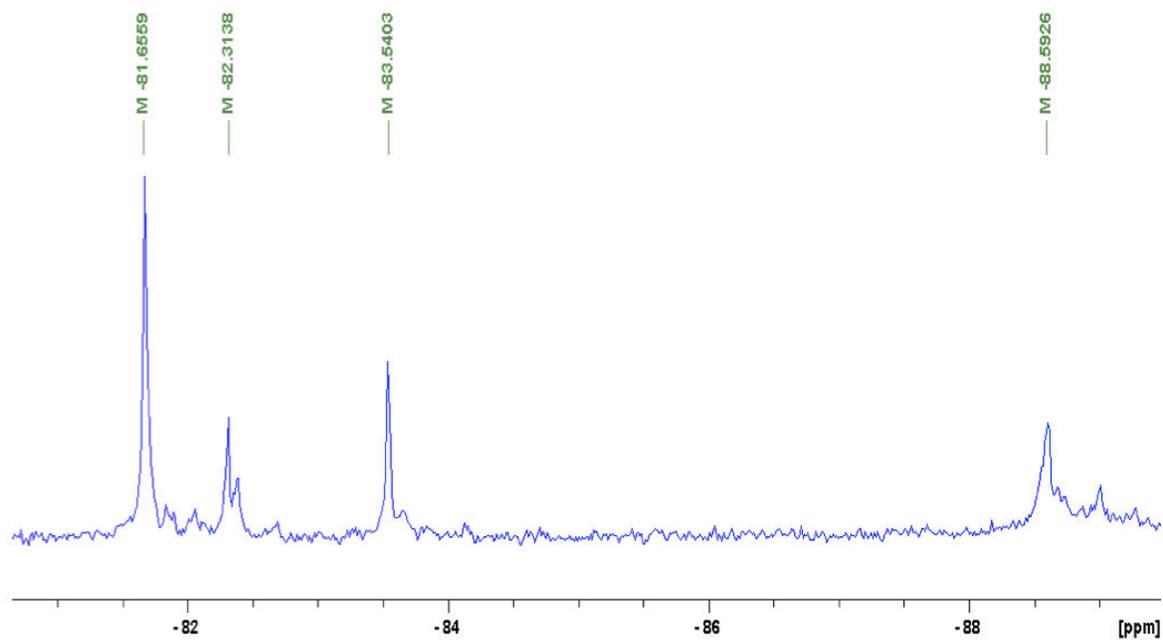


Figura 2. Espectro de RMN de ²⁹Si de THEOS, con una mayor intensidad en las señales correspondientes a estructuras ramificadas de THEOS.

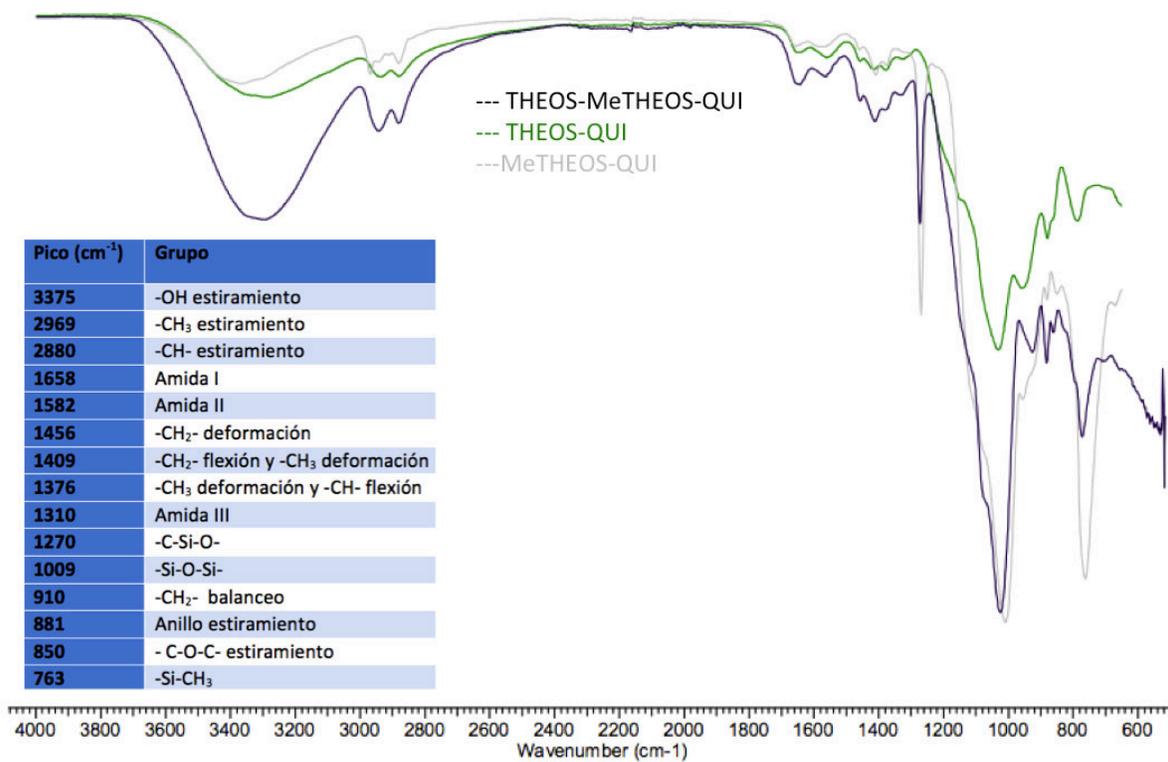


Figura 3. Espectro FTIR de THEOS-MeTHEOS-QUI

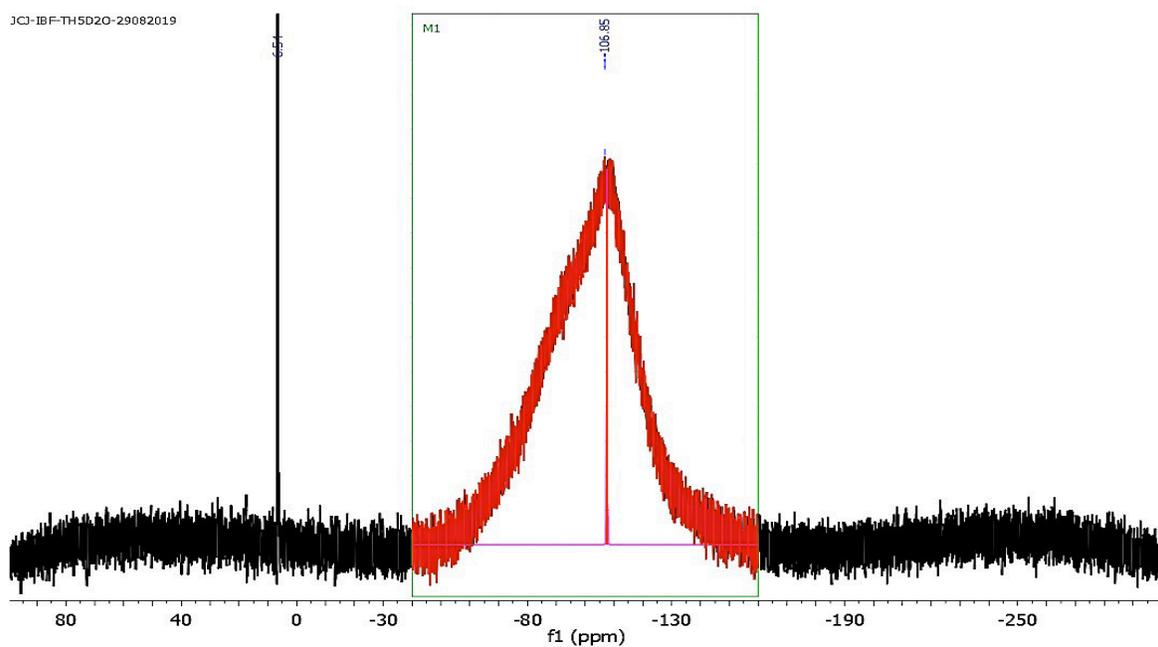


Figura 4. Espectro deconvolucionado de RMN de ²⁹Si de THEOS- D₂O.

Análisis de fluorescencia

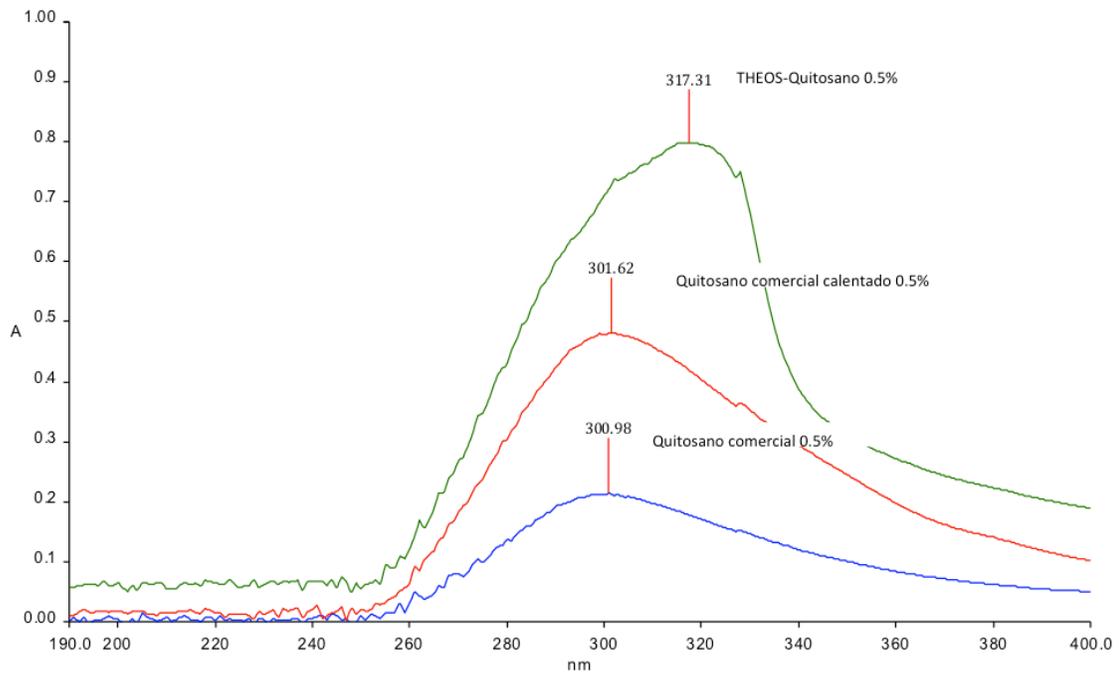


Figura 5. Espectro de absorción UV para las soluciones Quitosano (al 0.5%), Quitosano calentado (al 0.5%) y THEOS-QUI (formulación 13)

Análisis Térmicos

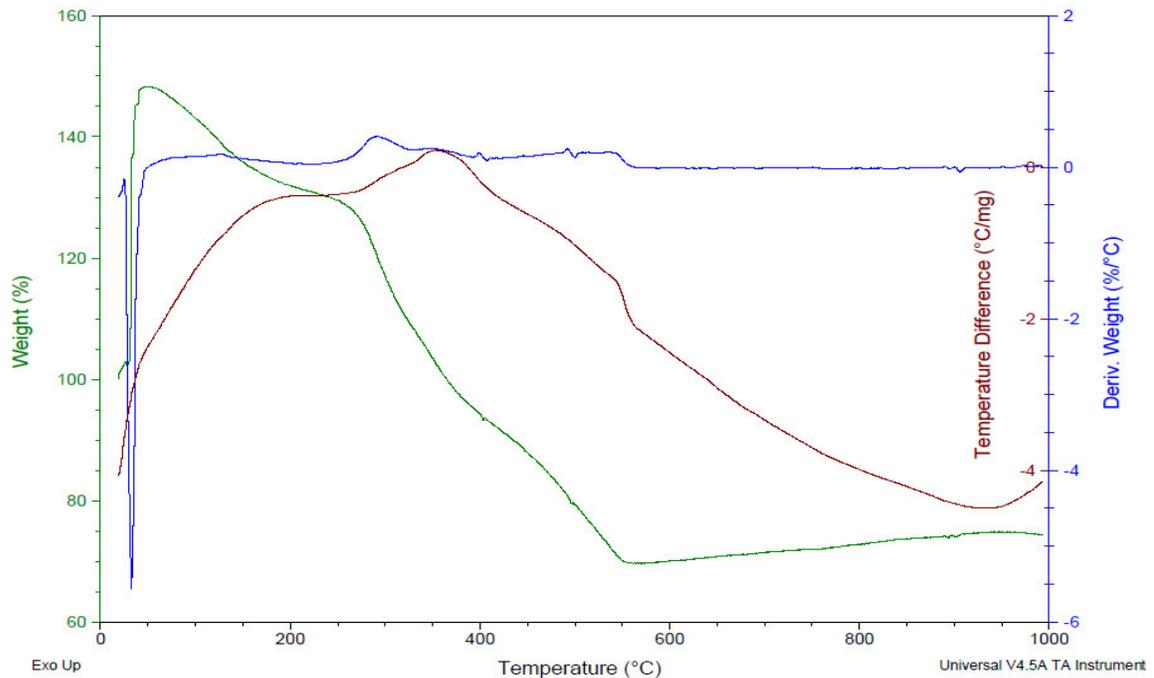


Figura 6. Análisis Térmicos de la película Quitosano. Intento 1

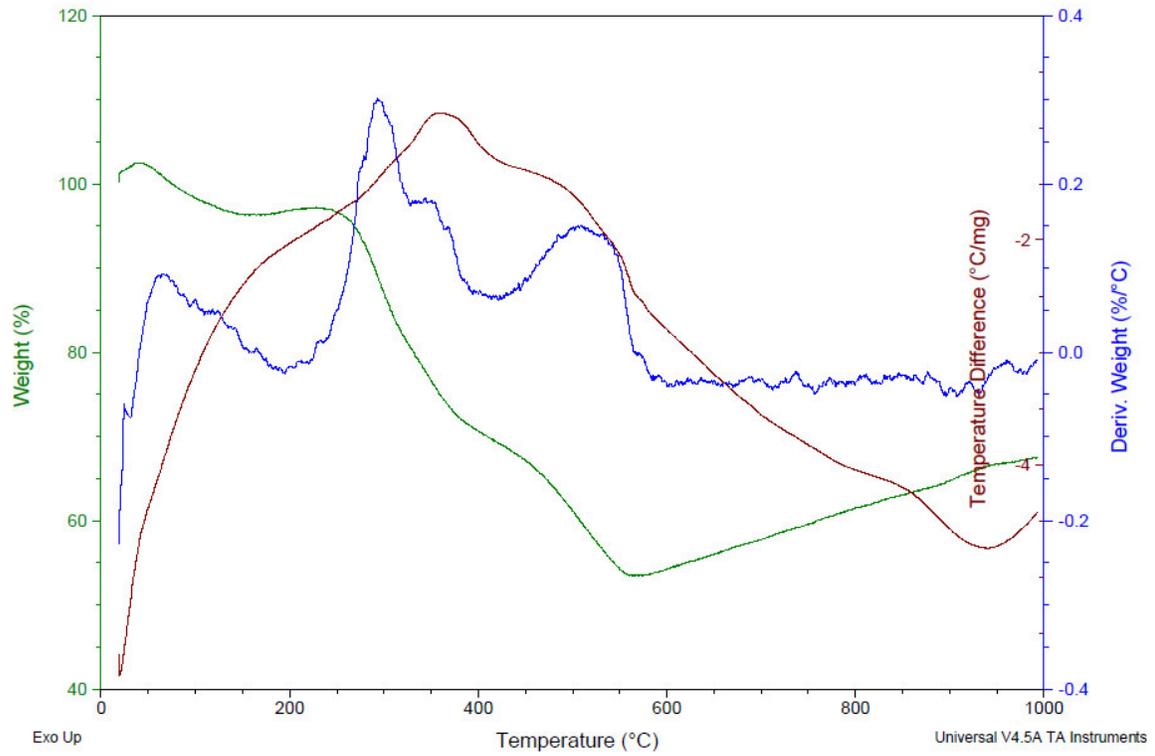


Figura 7. Análisis Térmicos de la película Qitosano. Intento 2

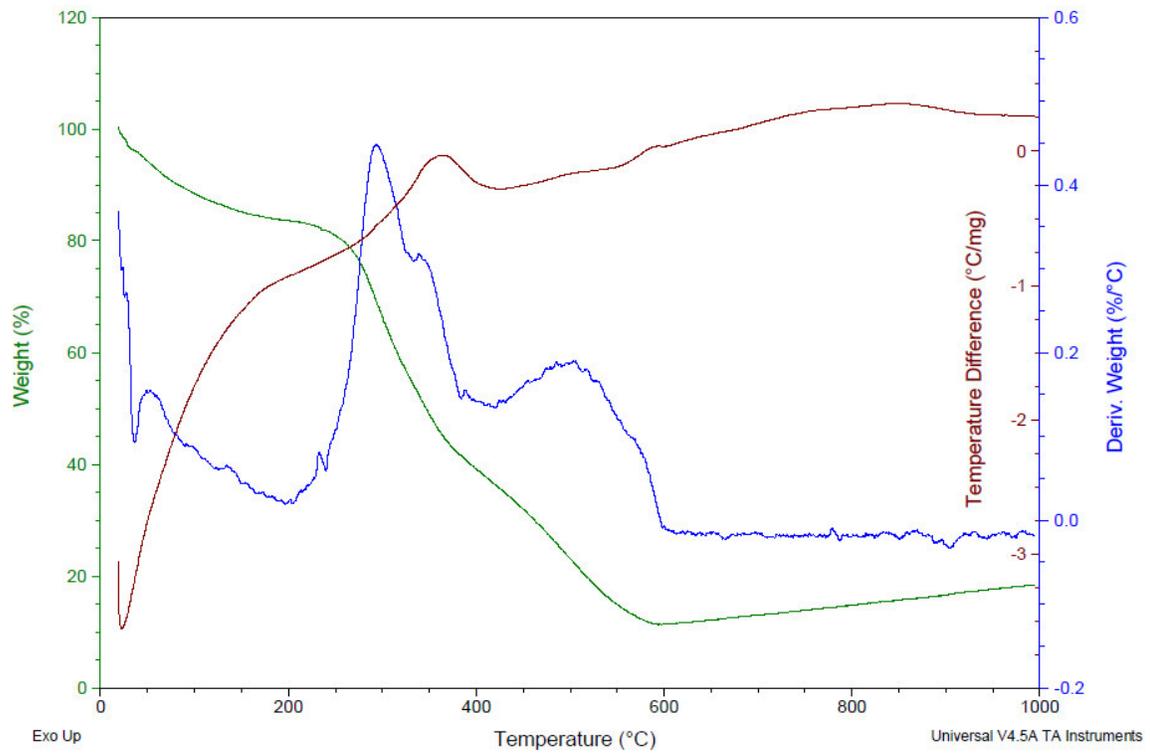


Figura 8. Análisis Térmicos de la película Qitosano. Intento 3

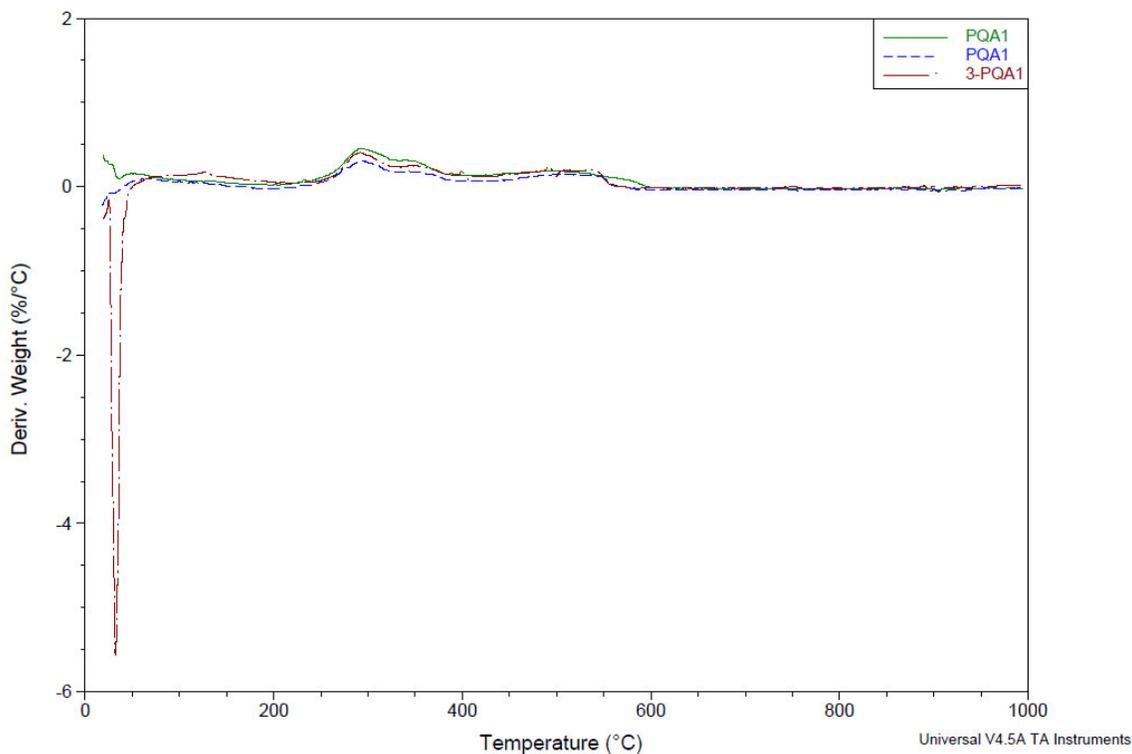


Figura 9. Comparación de Análisis Térmicos de la película Quitosano

En la figura 9 la comparación de los diferentes DTA de la muestra de quitosano, se puede observar que no hay cambios muy notorios a excepción del pico endotérmico producido a 25°C para la película 3-PQA1 con color café, el cual no se denota en los demás termogramas, pudiendo ser producido por arranque del equipo, en todos los termogramas se denota alrededor de 300°C-350°C un pico exotérmico, producto de la depolimerización del quitosano, mientras que a 550°C-600°C se observa otro pico de la misma índole pudiendo ser producto de la pirolisis o descomposición del material, aunque cabe señalar que este es mucho más pequeño que el pico de depolimerización.

Alrededor de 130°C se observa en el DTA color café una ligera elevación la cual se debe a la tg del quitosano reportada en bibliografía alrededor de los 140°C

Análisis de fisisorción

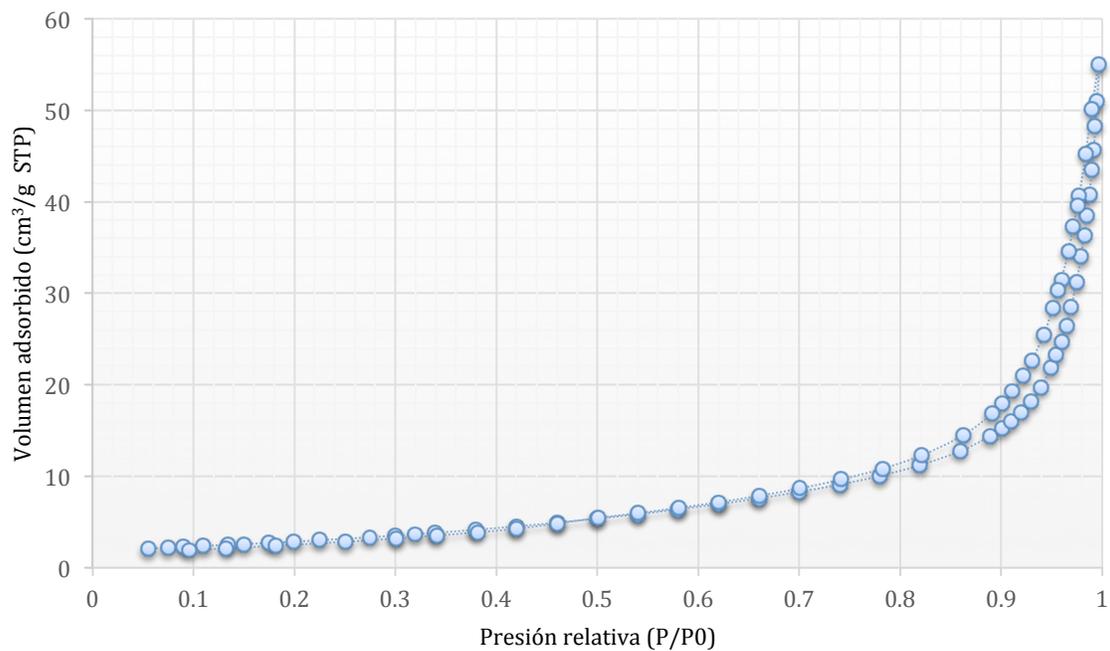


Figura 10. Isotherma de adsorción-desorción de la muestra caliche

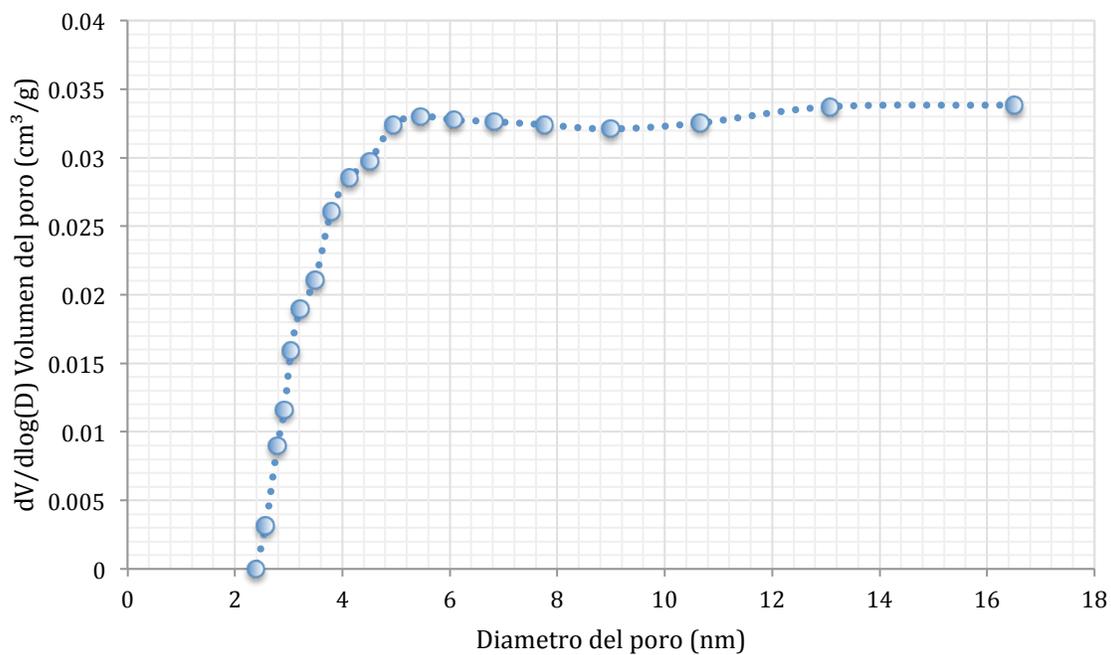


Figura 11. Curva de distribución de poros presentes en la muestra caliche

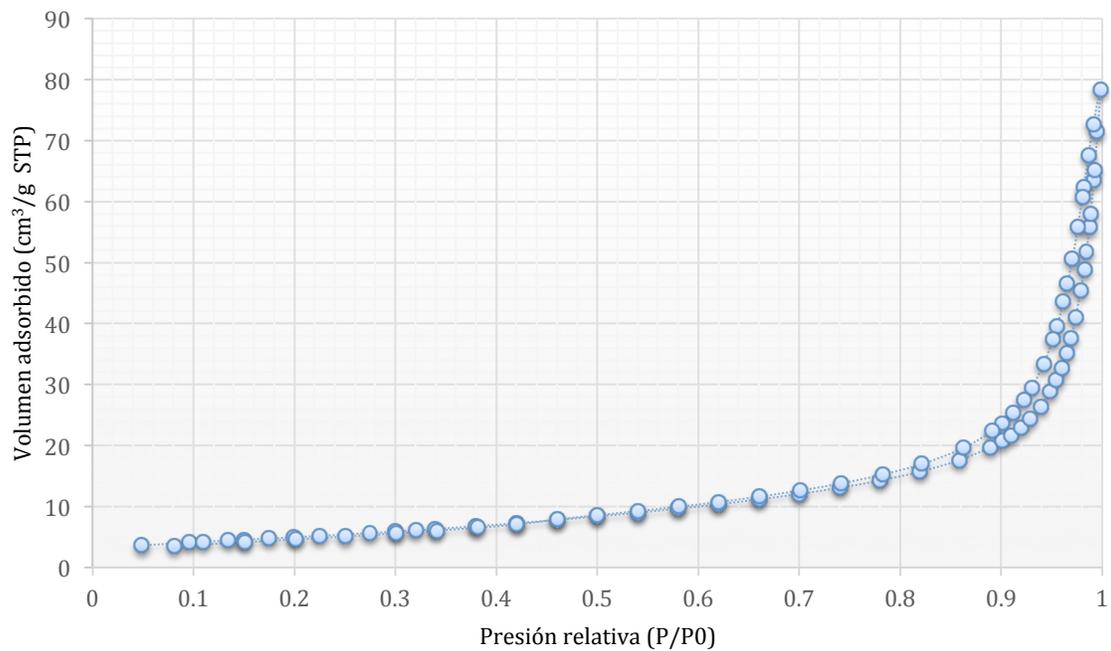


Figura 12. Isotherma de adsorción-desorción de la muestra caliche consolidada

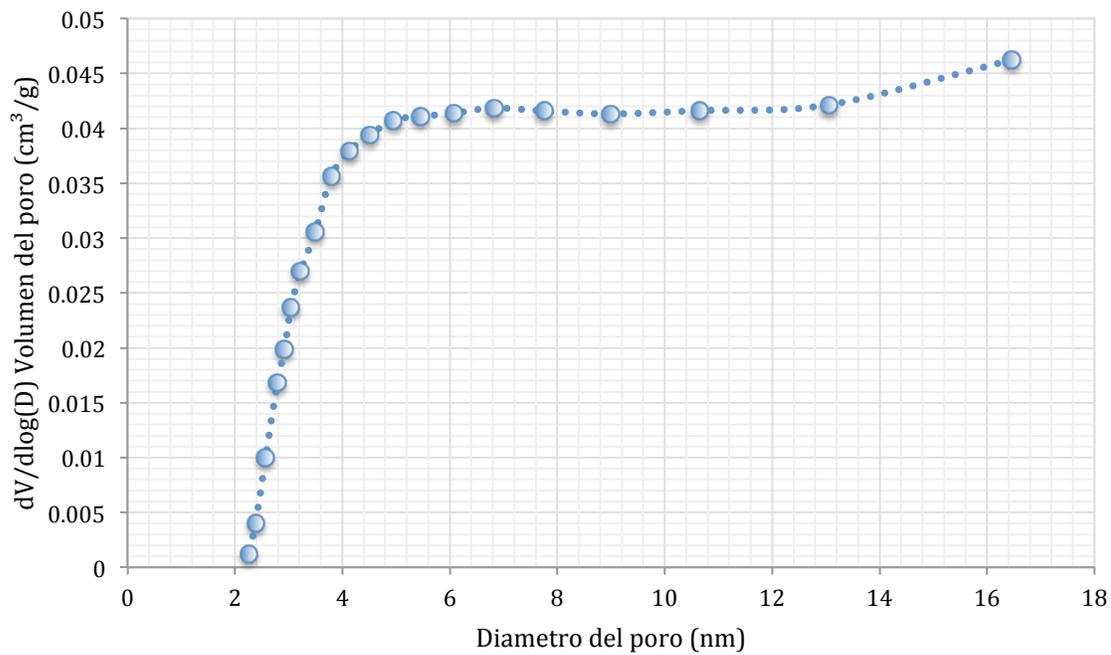


Figura 13. Curva de distribución de poros presentes en la muestra caliche Consolidada

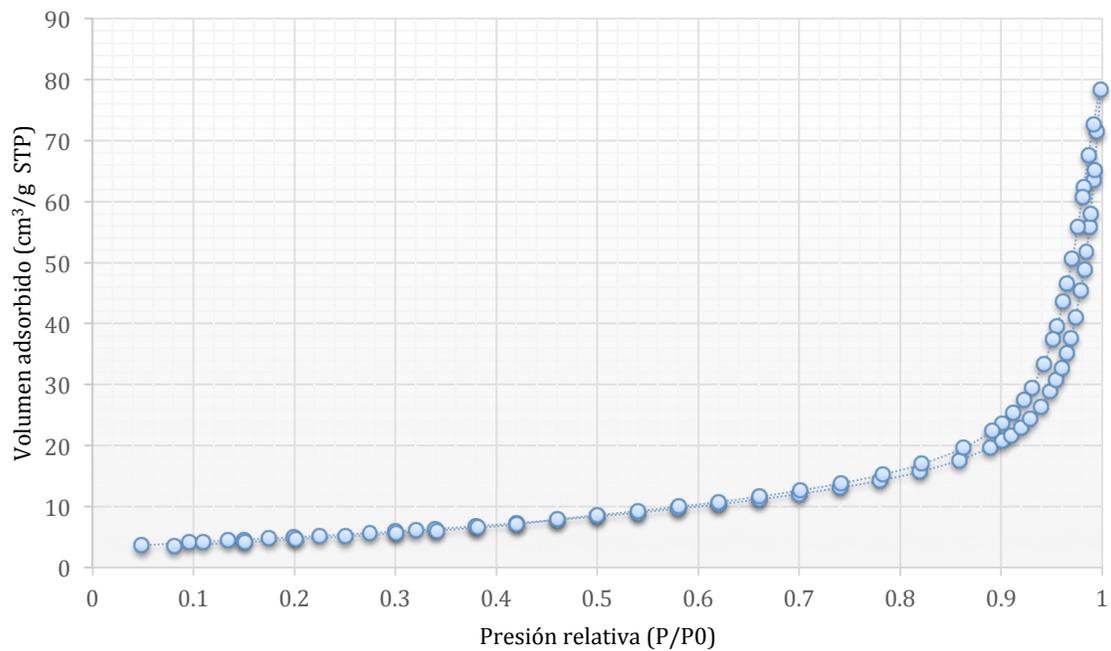


Figura 14. Isotherma de adsorción-desorción de la muestra caliche hidrofugada

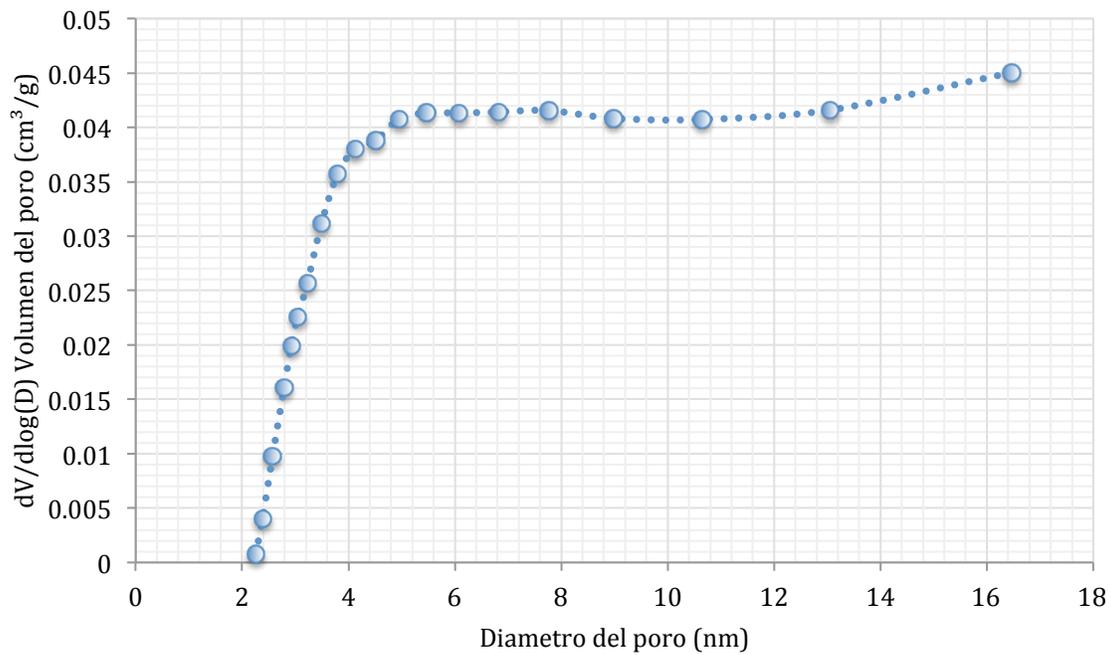


Figura 15. Curva de distribución de poros presentes en la muestra caliche Hidrofugada

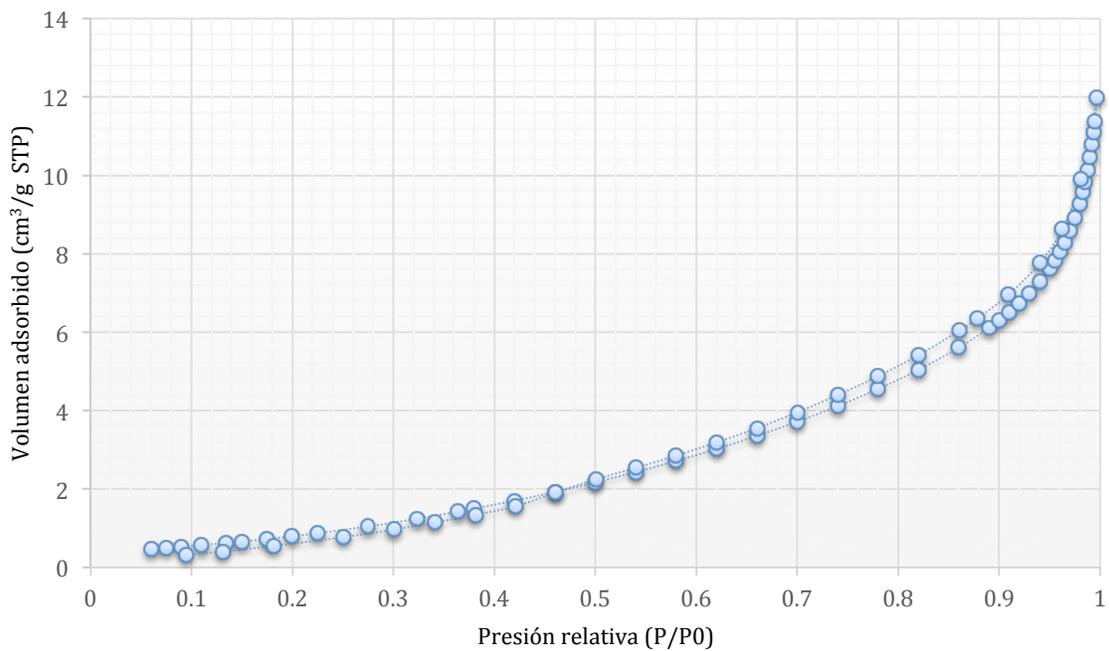


Figura 16. Isotherma de adsorción-desorción de la muestra compañía

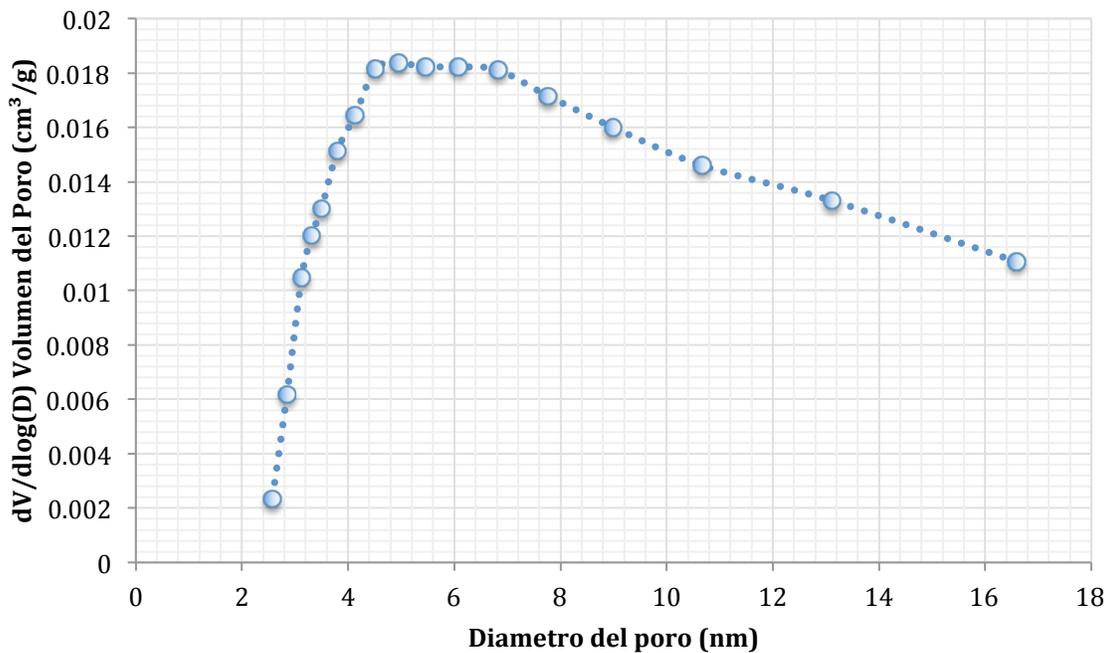


Figura 17. Curva de distribución de poros presentes en la muestra compañía

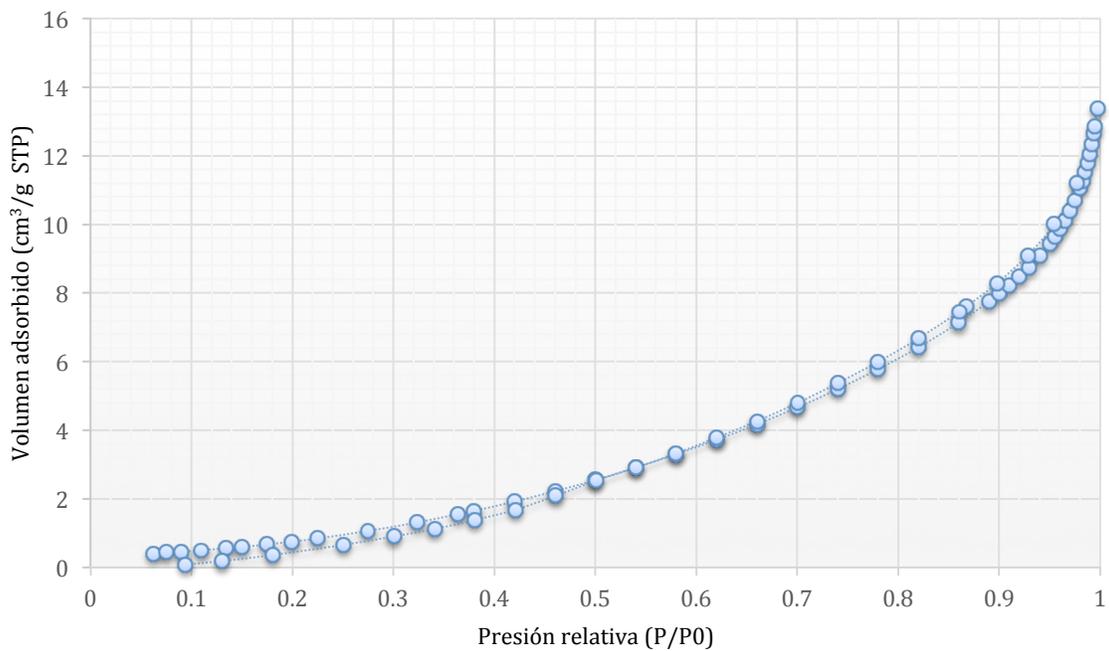


Figura 18. Isotherma de adsorción-desorción de la muestra compañía consolidada

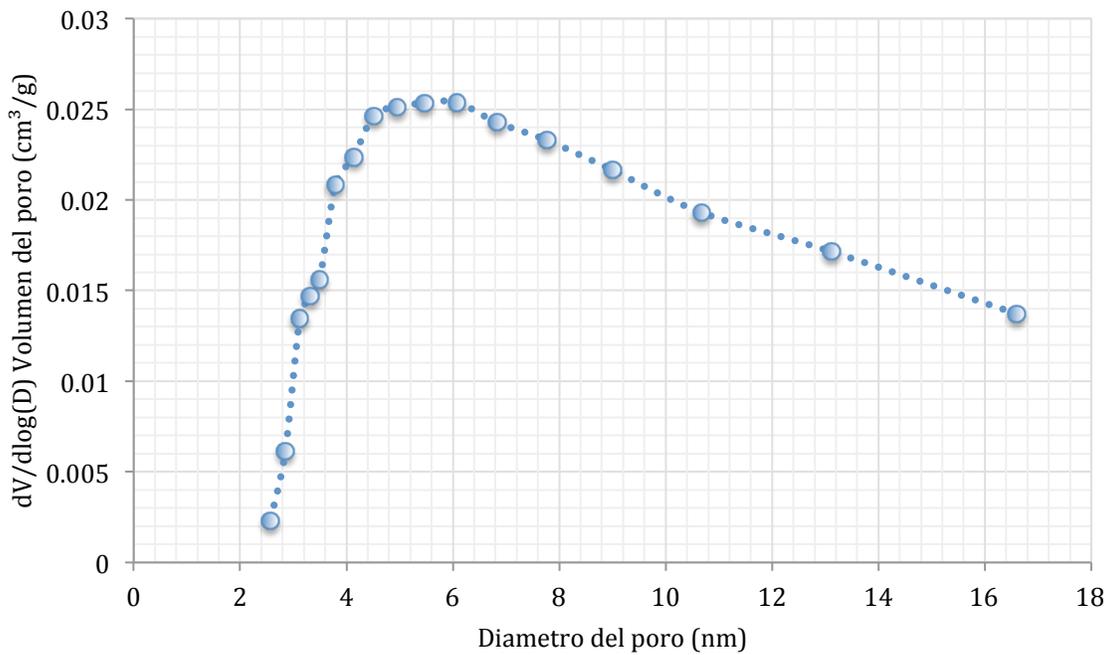


Figura 19. Curva de distribución de poros presentes en la muestra compañía consolidada

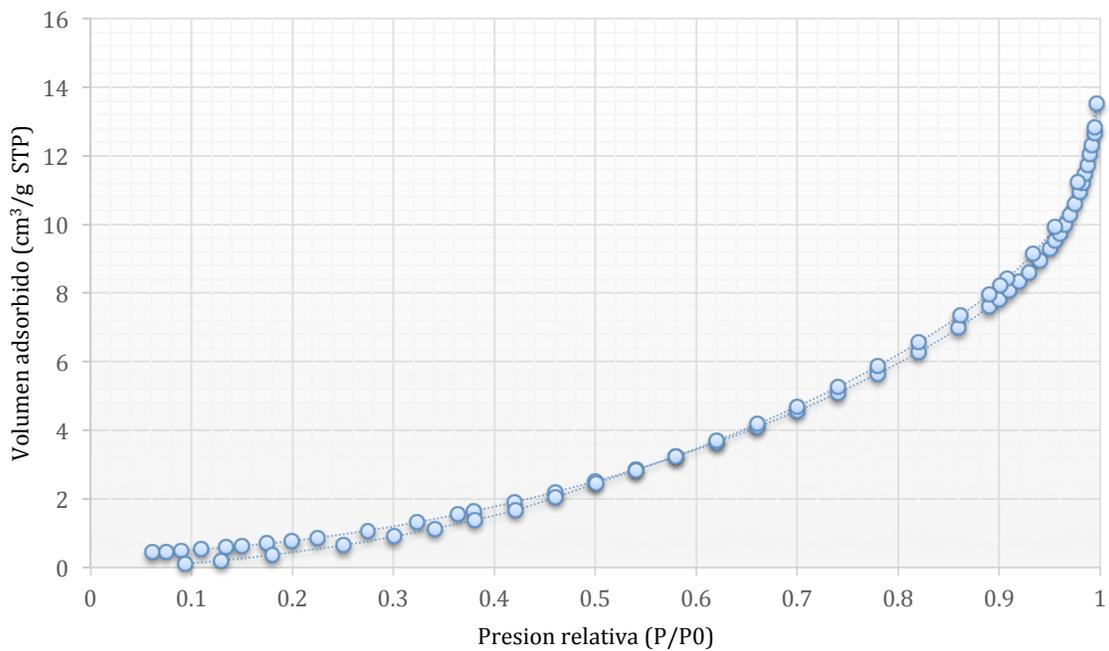


Figura 20. Isotherma de adsorción-desorción de la muestra compañía hidrofugada

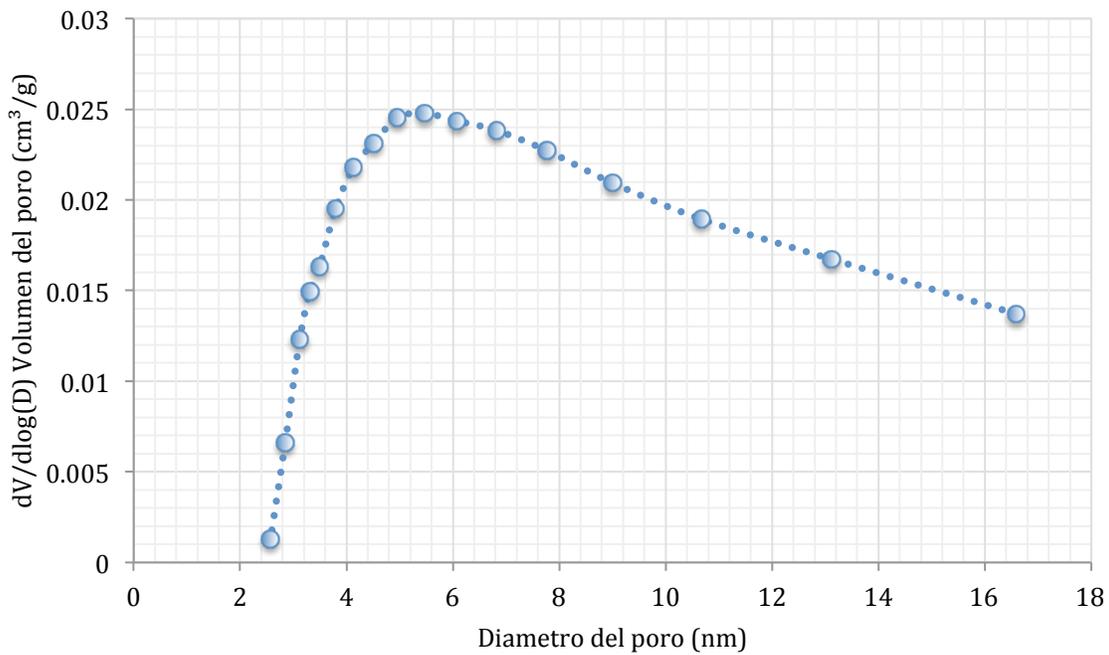


Figura 21. Curva de distribución de poros presentes en la muestra compañía Hidrofugada

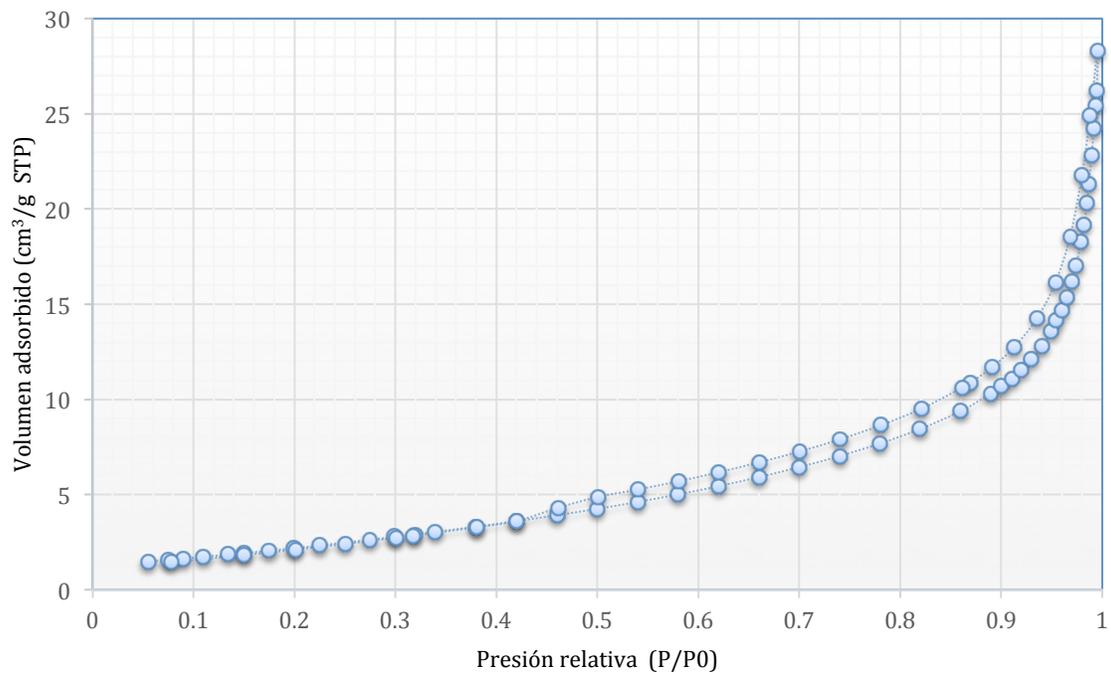


Figura 22. Isotherma de adsorción-desorción de la muestra sóstenes

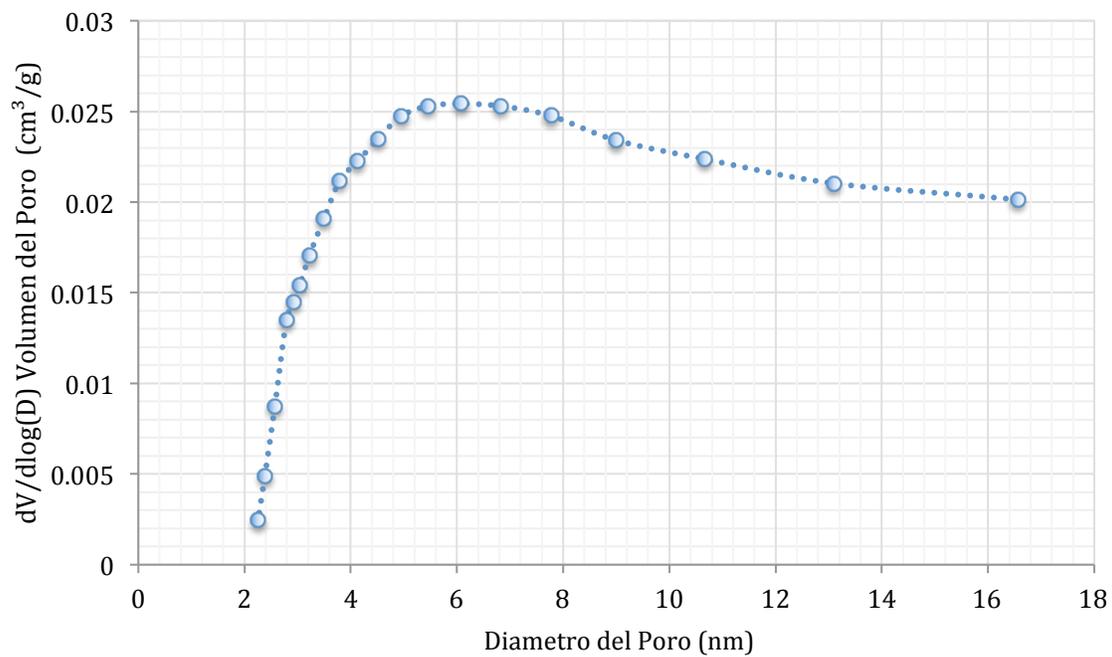


Figura 23. Curva de distribución de poros presentes en la muestra sóstenes

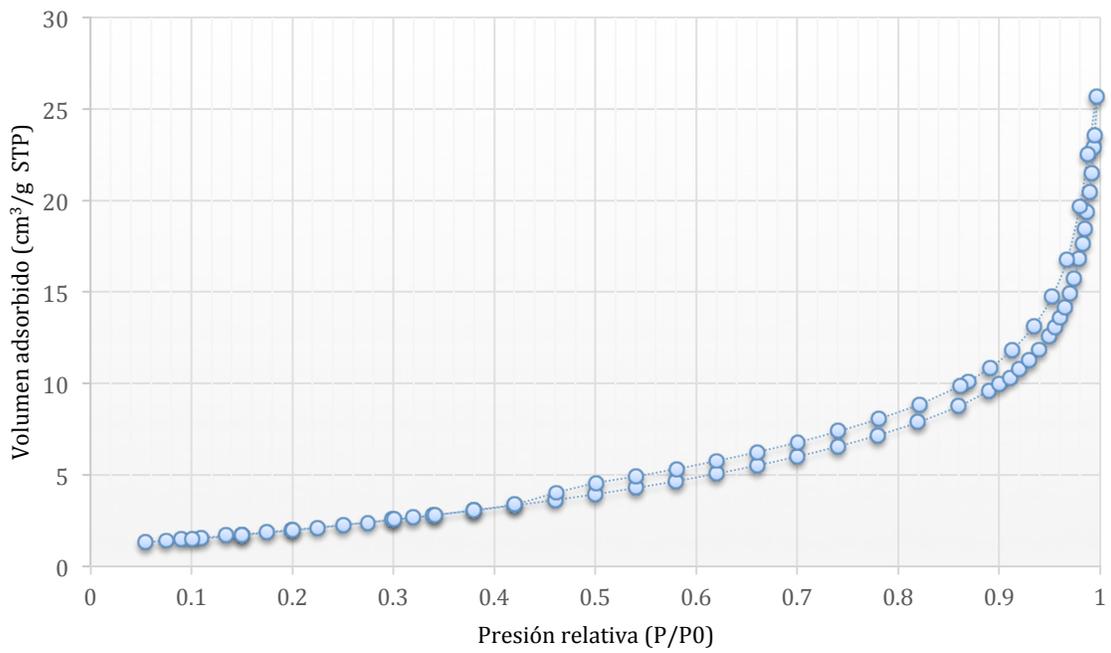


Figura 24. Isotherma de adsorción-desorción de la muestra sóstenes consolidada

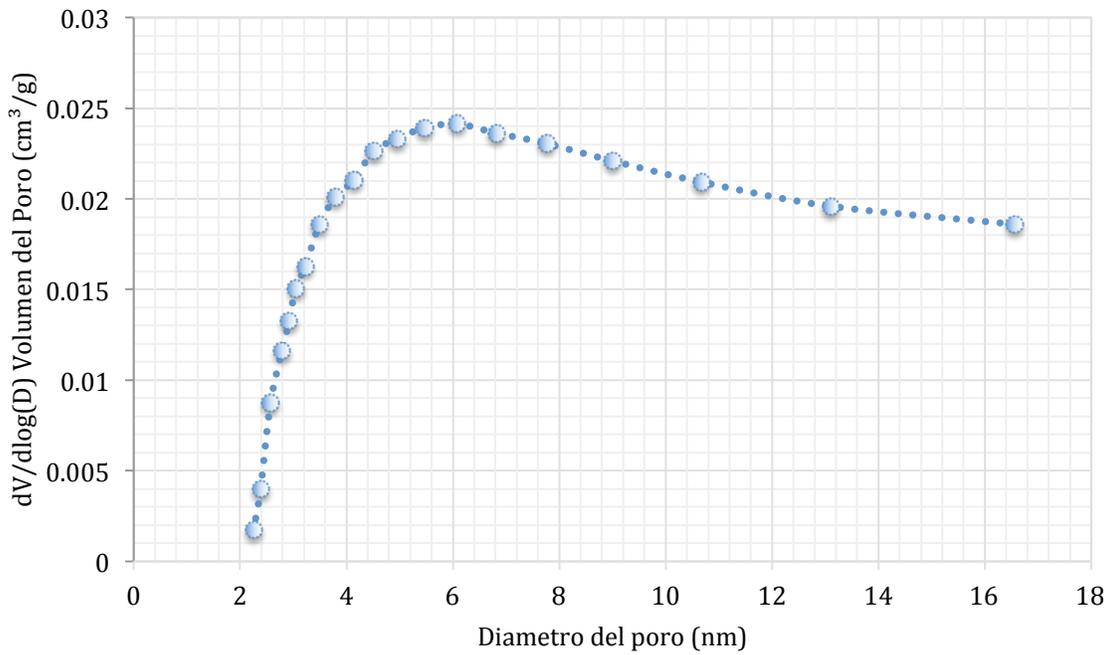


Figura 25. Curva de distribución de poros presentes en la muestra sóstenes Consolidada

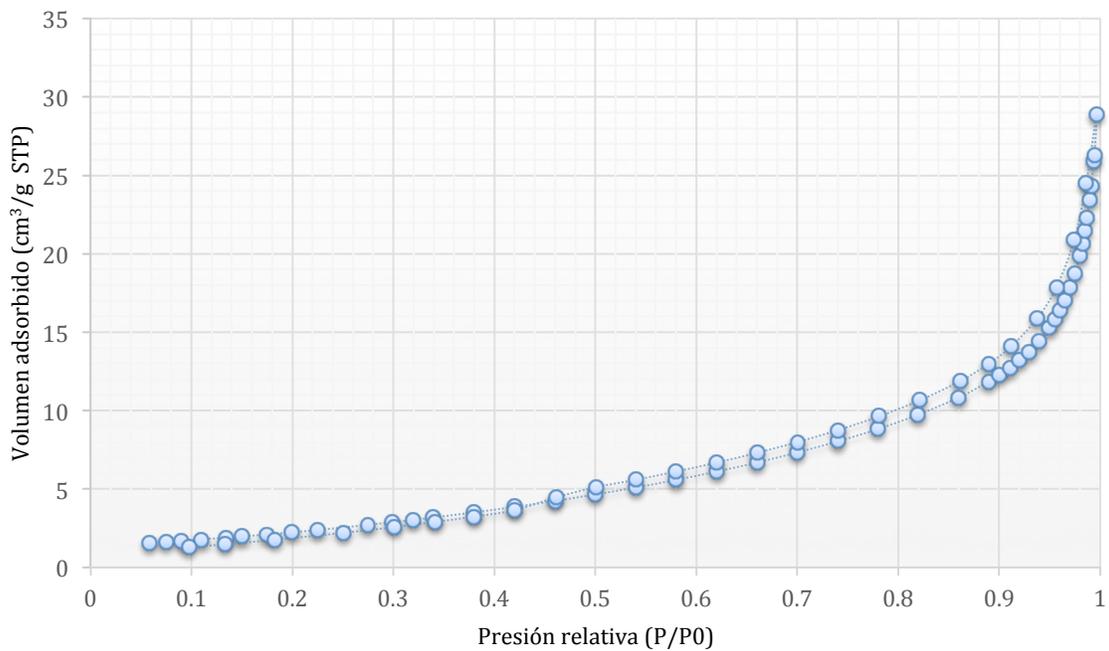


Figura 26. Isotherma de adsorción-desorción de la muestra sóstenes hidrofugada

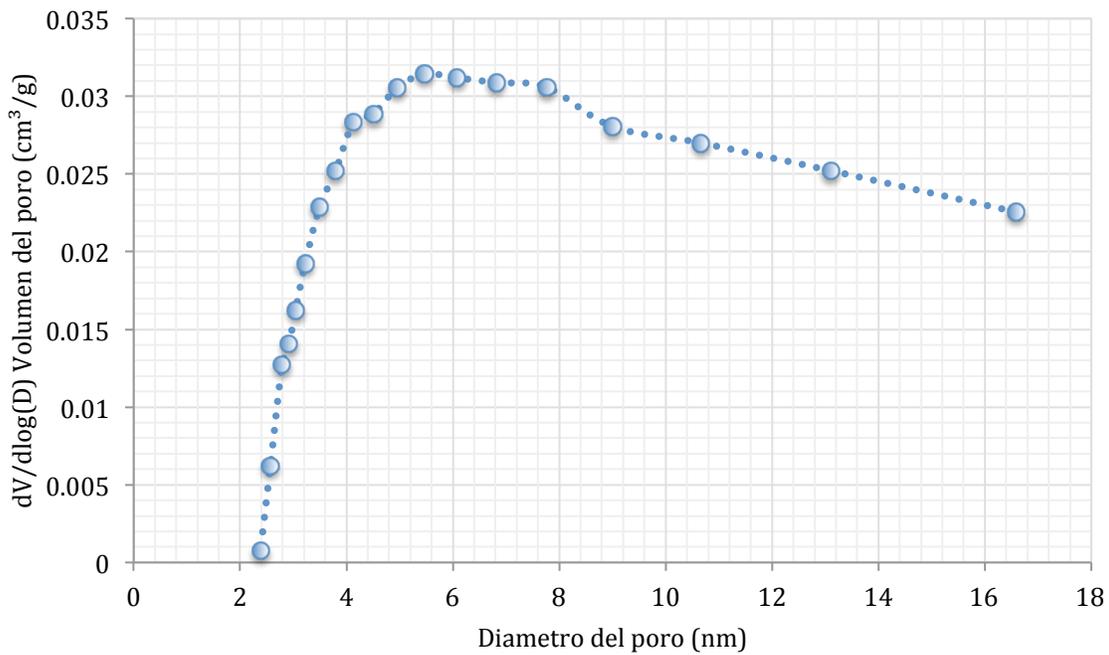


Figura 27. Curva de distribución de poros presentes en la muestra sóstenes Hidrofugada

Análisis estadísticos de Dureza en piedras con tratamiento

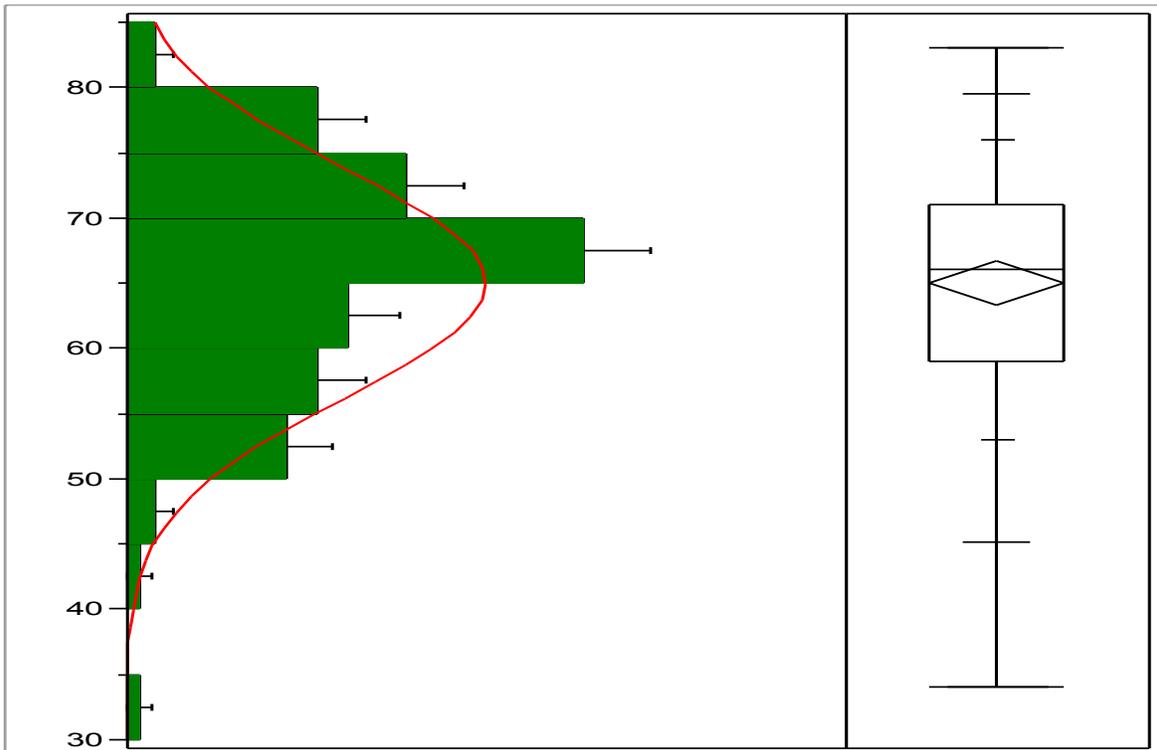


Figura 28. Gráfico de distribución de mediciones de dureza antes del tratamiento consolidante.

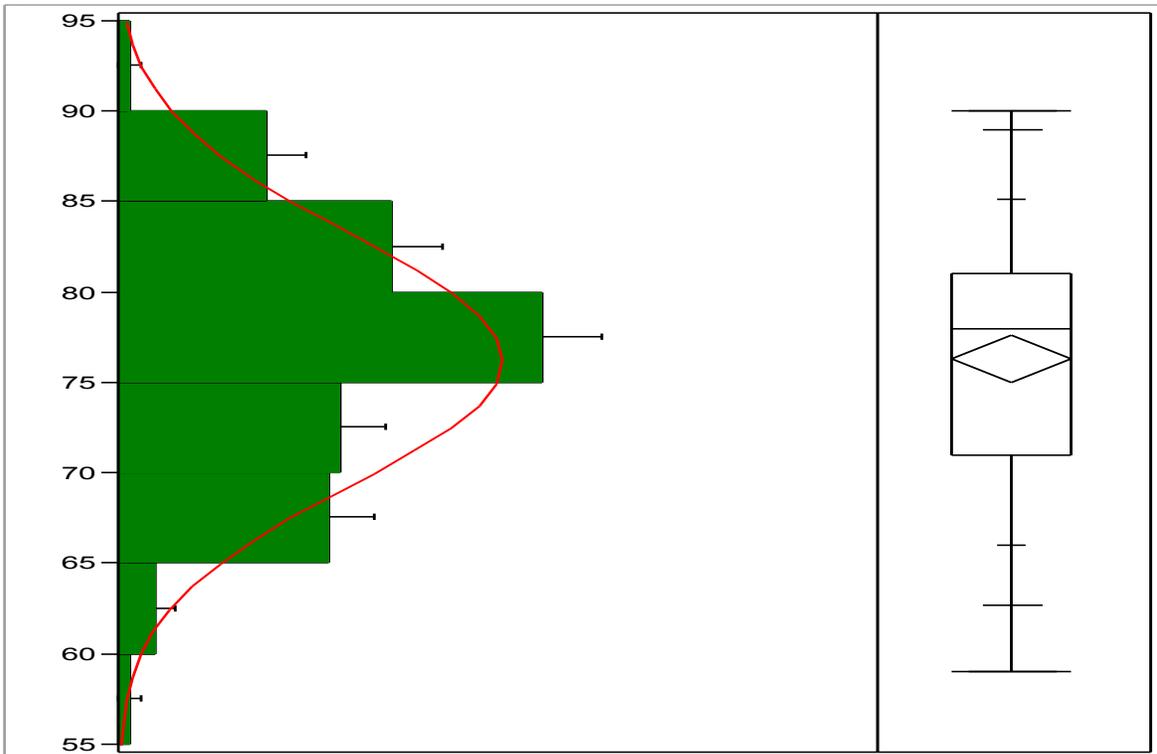


Figura 29. Gráfico de distribución de mediciones de dureza después del tratamiento consolidante.

Apéndice C.

Tablas de resultados

Dureza

Tabla 1. Resultados de Dureza en materiales pétreos tratados con formulaciones 1, 2 y 3.

%DDA	Piedra	Formulación	Mediciones de dureza (Shore)							
			Antes	Promedio	Después	Promedio	Diferencia	Diferencia promedio	Aumento de dureza (%)	Aumento de dureza promedio (%)
62%	Compañía	1	70	68	76	78	6	9	9	14
			65		79		14		22	
			68		76		8		12	
			70		79		9		13	
		2	53	65	68	73	15	8	28	12
			65		68		3		5	
			71		76		5		7	
			71		80		9		13	
		3	58	61	65	68	7	7	12	11
			68		65		3		4	
			67		68		1		1	
			52		75		23		44	
	Sóstenes	1	69	70	87	80	18	10	26	14
			71		68		3		4	
			73		78		5		7	
			65		85		20		31	
		2	77	73	78	80	1	7	1	10
			72		80		8		11	
			71		83		12		17	
			73		80		7		10	
		3	74	72	78	79	4	8	5	10
			68		79		11		16	
			69		80		11		16	
			75		79		4		5	
Caliche	1	68	64	90	79	22	15	32	24	
		65		65		0		0		
		60		87		27		45		
		62		74		12		19		
	2	70	70	81	79	11	10	16	14	

			68		74		6		9	
			72		86		14		19	
			69		76		7		10	
		3	57	62	70	71	13	9	23	15
			60		63		3		5	
			63		71		8		13	
			66		79		13		20	
66%	Compañía	1	68	66	79	74	11	8	16	12
			66		73		7		11	
			62		71		9		15	
			68		72		4		6	
		2	50	51	59	66	9	15	18	29
			58		66		8		14	
			53		68		15		28	
			43		71		28		65	
		3	70	55	67	68	3	14	4	25
			50		63		13		26	
			46		71		25		54	
			52		71		19		37	
	Sóstenes	1	78	71	86	81	8	10	10	13
			79		75		4		5	
			64		83		19		30	
			64		79		15		23	
		2	68	70	89	81	21	12	31	17
			66		81		15		23	
			76		79		3		4	
			68		76		8		12	
		3	78	72	82	81	4	10	5	13
			75		79		4		5	
			70		85		15		21	
			64		79		15		23	
	Caliche	1	73	60	81	80	8	20	11	33
			66		71		5		8	
53			79		26		49			
48			89		41		85			
2		64	70	75	80	11	11	17	15	
		69		81		12		17		
		65		82		17		26		
		81		83		2		2		
3		76	74	82	83	6	8	8	11	
		73		89		16		22		

			83		78		5		6	
			65		81		16		25	
70%	Compañía	1	34	53	79	70	45	18	82	33
			59		74		15		25	
			55		65		10		18	
			62		62		0		27	
		2	59	61	69	70	10	10	17	16
			61		69		8		13	
			58		71		13		22	
			65		72		7		11	
		3	55	57	75	75	20	17	36	30
			60		70		10		17	
			55		82		27		49	
			59		71		12		20	
	Sóstenes	1	58	62	79	80	21	18	36	29
			52		89		37		71	
			70		75		5		7	
			68		77		9		13	
		2	55	64	72	78	17	14	31	22
			57		79		22		39	
			68		85		17		25	
			75		76		1		1	
		3	63	63	75	80	12	17	19	28
			53		81		28		53	
			65		82		17		26	
			69		81		12		17	
	Caliche	1	54	64	66	71	12	7	22	10
			53		69		16		30	
			73		83		10		14	
			77		65		12		16	
2		74	74	80	81	6	7	8	10	
		69		78		9		13		
		75		78		3		4		
		77		88		11		14		
3		78	68	84	76	6	8	8	11	
		64		71		7		11		
		61		79		18		30		
		69		68		1		1		
	promedio		65	65	76	76	12	11	20	18
	Máximo		83	74	90	83	45	20	85	33
	Mínimo		34	51	59	66	0	7	0	10

Ángulo de contacto

Tabla 2. Resultados de Ángulo de contacto previo a materiales pétreos tratados con formulación 14.

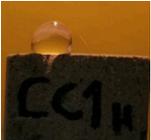
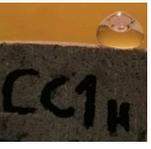
Piedra		Lder	Lizq	Lder prom	Lizq prom	Promedio	Promedio general		
Sóstenes		101.063	102.361	98.116	102.600	100.358	92.7		
		98.130	95.064						
		95.156	110.376						
		80.038	97.352	81.572	88.351	84.962			
		81.870	82.875						
		82.807	84.827						
		105.945	104.036	105.677	98.314	101.995			
		106.764	95.194						
		104.323	95.711						
		90.00	105.803	86.970	99.468	93.219			
		89.204	101.010						
		81.706	91.591						
		81.051	82.776	82.486	83.058	82.772			
		84.623	84.352						
		81.783	82.045						
	Caliche		77.471	67.876	80.363	74.101		77.232	83.7
			79.216	75.964					
			84.403	78.462					
		85.268	82.618	83.661	81.345	82.503			
		79.571	80.605						
		86.143	80.811						
		90.000	89.356	90.936	91.721	91.328			
		85.764	90.000						
		97.043	95.808						
		86.643	87.397	85.906	85.500	85.703			
		85.122	81.057						
		91.953	88.047						
		90.666	73.381	87.737	75.954	81.845			
		81.212	75.290						
		91.332	79.190						
Compañía			93.683	98.206	95.379	95.563	95.471	99.2	
			94.093	97.421					
			98.361	91.061					

	98.846	101.310	98.245	96.480	97.363	
	96.427	98.130				
	99.462	90.000				
		104.438	104.882	105.261	102.975	104.118
		103.685	101.310			
		107.661	102.733			
		94.764	97.065	97.011	101.568	99.290
		100.575	97.772			
		95.693	109.867			
		95.606	104.036	98.097	101.241	99.669
		100.556	100.226			
		98.130	99.462			

Tabla 3. Resultados de Ángulo de contacto previo a materiales pétreos tratados con formulación 13

Piedra		Lder	Lizq	Lder prom	Lizq prom	Promedio	Promedio general
Sóstenes		103.263	108.381	103.278	111.071	107.175	105.1
		105.524	104.613				
		101.049	120.22				
		105.255	104.775	100.789	105.287	103.038	
		100.305	113.199				
		96.809	97.888				
Caliche Bloque		100.995	94.439	103.127	93.667	98.397	98.4
		111.262	94.764				
		97.125	91.799				
Caliche Laja		107.103	110.556	104.154	107.259	105.707	104.3
		101.848	108.694				
		103.513	102.529				
		96.025	105.945	101.365	104.451	102.908	
		104.036	107.103				
		104.036	100.305				
Compañía		127.841	124.318	124.264	121.758	123.011	122.3
		121.21	119.993				
		123.741	120.964				
		133.636	102.707	130.192	112.778	121.485	
		129.065	111.31				
		127.875	124.319				

Tabla 4. Resultados de Ángulo de contacto previo a materiales pétreos tratados con formulación 1, 2 y 3

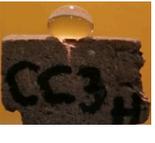
%DDA	Piedra	Formulación	Foto	Mediciones		Promedio		
				Lado derecho	Lado izquierdo	Lado derecho	Lado izquierdo	General
66	Compañía	1				121.517	114.941	118.2
				103.392	99.462			
								
				134.627	117.068			
								
	106.348	122.378						
								
		126.244	119.339					
								
		136.975	116.46					
62	Compañía	1				126.999	122.951	125.0
				114.775	123.69			
								
		136.909	131.186					
								
		109.983	127.447					

				132.614	118.61			
				116.565	121.337			
				124.824	111.801			
				137.196	112.253			
				143.13	137.291			
70	Compañía	1		123.725	122.005			
				117.404	117.624			
				105.945	131.186	114.280	123.456	118.9
				119.168	118.61			
				103.861	119.604			

				104.21	131.186			
				122.905	116.565			
				116.565	130.978			
				106.39	121.329			
				122.631	125.48			
66	Compañía	2		123.335	113.199	124.226	120.752	122.5
				116.565	122.347			
				139.399	127.924			
				126.027	116.311			
				137.291	122.758			

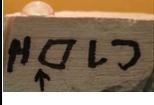
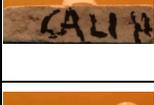
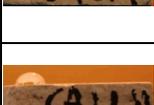
								
				140.969	122.606			
								
				104.967	128.027			
								
				105.255	112.847			
62	Compañía	2						
				133.409	132.576			
								
				125.022	122.005			
								
				119.999	111.1			
								
				129.211	125.72	125.650	126.994	126.3
								
				111.917	138.18			
								
				135	122.471			
								
				124.992	136.909			

70	Compañía	2		130.446	139.764	126.431	127.294	126.9
				125.372	140.11			
				122.905	120.141			
				121.608	126.205			
				117.394	122.276			
				145.026	136.332			
				123.69	119.116			
				123.495	110.813			
				113.573	128.66			
				137.603	121.79			
				138.814	140.44			

								
				117.247	121.887			
66	Compañía	3				133.489	127.273	130.4
				121.599	126.87			
								
				149.341	138.122			
								
				148.671	128.66			
								
				121.342	117.047			
								
				138.752	130.396			
								
				131.266	139.086			
								
				126.431	142.806			

				148.109	129.358			
				136.541	127.185			
				119.672	103.912			
				126.664	116.565			
62	Compañía	3		115.615	110.336	114.290	111.574	112.9
				104.43	104.036			
				119.718	113.199			
				115.526	114.955			
				118.951	110.726			

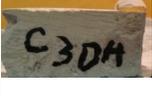
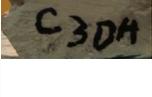
				111.501	116.192			
70	Compañía	3		117.013	129.144	119.708	121.242	120.5
				123.69	124.267			
				125.435	122.709			
				119.055	119.055			
				113.35	111.038			
				112.674	106.239			
66	Caliche	1		100.143	123.152	102.182	106.656	104.4
				109.799	103.241			
				90.843	96.87			

				97.452	103.778			
62	Caliche	1		93.731	88.995	94.162	91.532	92.8
				90.867	91.79			
				86.62	86.424			
				93.468	92.386			
				93.18	86.035			
				106.076	99.386			
				95.194	95.711			
			70	Caliche	1			
	82.74	92.854						
	90.785	99.462						
	90.313	88.172						

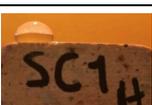
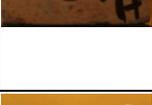
				93.336	94.086			
				98.746	93.16			
				86.343	76.759			
				87.824	72.387			
66	Caliche	2		91.38	90			
				118.713	105.895			
				120.964	112.655	113.893	106.216	110.1
				117.867	108.229			
				108.947	113.418			
				125.489	107.103			
62	Caliche	2				113.853	108.300	111.1
				122.005	112.166			

				130.815	105.495			
				104.547	97.125			
				117.319	101.781			
				106.699	108.435			
				111.591	107.716			
				102.319	107.819			
				107.12	128.454			

				122.266	105.709			
70	Caliche	2		105.524	94.764	98.106	98.090	98.1
				95.425	105.068			
				92.386	102.529			
				99.09	90			
66	Caliche	3		95.194	91.245	97.495	97.209	97.4
				98.723	92.311			
				105.626	96.34			
				96.689	109.522			
				93.509	91.79			
				95.089	96.771			

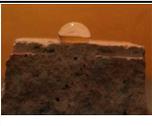
				92.108	91.897			
				96.483	106.239			
				104.036	98.771			
62	Caliche	3		107.08	97.125	99.295	101.756	100.5
				87.127	111.801			
				99.462	93.68			
				114.981	103.881			
				95.44	106.607			
				102.995	113.962			
				87.985	85.236			

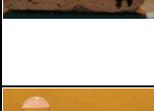
70	Caliche	3		102.216	93.366	98.166	95.947	97.1
				93.852	85.236			
				83.326	86.987			
				97.125	92.49			
				91.548	94.236			
				98.13	108.905			
				127.504	105.448			
				111.161	113.159			
				93.691	104.036			
				88.891	84.289			
				92.386	87.274			
			66	Sóstenes	1			
	118.474	117.286						

				116.565	102.832			
				124.992	107.277			
				110.116	102.529			
				115.872	104.931			
				112.62	108.705			
				108.789	100.201			
				118.595	127.079			
				100.491	105.871			
62	Sóstenes	1		111.801	101.535	115.149	110.129	112.6
				103.881	113.07			
				129.806	113.199			

				123.559	116.896			
				106.699	105.945			
70	Sóstenes	1		128.66	117.111	120.019	112.271	116.1
				127.875	106.504			
				133.891	119.745			
				95.711	113.962			
				113.962	104.036			
66	Sóstenes	2		114.444	106.587	111.181	113.798	112.5
				116.565	113.839			

								
				119.745	125.311			
								
				107.499	120.677			
								
				108.435	111.161			
								
				102.529	104.036			
								
				100.46	108.435			
								
				99.287	104.036			
								
				125.538	121.329			
								
				117.306	122.574			
62	Sóstenes	2				111.162	109.511	110.3
				110.556	103.57			

								
				101.31	107.543			
								
				114.146	113.199			
								
				107.65	105.945			
								
				111.801	120.379			
								
				123.996	115.201			
								
				112.62	119.186			
								
				106.699	104.036			
								
				129.806	119.414			
								
				93.033	86.634			
70	Sóstenes	2				125.365	125.153	125.3
				124.024	123.789			

				126.87	126.87			
				122.005	129.806			
				118.926	123.294			
				135	122.005			
66	Sóstenes	3		132.138	124.144			
				109.983	114.37			
				94.112	105.255			
				125.754	113.07			
				126.87	124.695			
				102.766	105.895			
				98.746	119.745			
						110.746	113.168	111.9

				97.125	108.435			
				109.224	102.907			
62	Sóstenes	3		97.919	101.31	108.111	111.713	109.9
				113.199	109.747			
				114.775	127.875			
				108.118	105.857			
				102.529	120.379			
				116.565	109.654			
				105.945	116.565			

								
				114.274	109.747			
								
				105.709	111.297			
								
				102.075	104.704			
70	Sóstenes	3						
				97.284	107.65			
								
				132.064	120.964			
								
				107.216	105.945	107.784	108.154	108.0
								
				94.574	98.057			
								
				97.284	107.65			
								
				132.064	120.964			

Tabla 5. Resultados de Ángulo de contacto en equipo a materiales pétreos tratados con formulación 13 y 14

Ángulo de contacto estático				Mediciones		Ángulo de contacto (θ)		
Solvente	Piedra	Foto	Formulación	Lado izquierdo	Lado derecho	Lado izquierdo	Lado derecho	General
Agua	Caliche Bloque		13	103.5	101.7	102.8	101.7	102.25
				109.6	108.5			
				95.3	94.9			
	Compañía		13	130.4	130.3	135.45	135.43	135.44
				136.0	136.0			
				136.7	136.7			
	Sóstenes		13	107.1	107.9	106.33	106.13	106.23
				103.0	101.3			
				115.8	115.7			
		N/A		99.4	99.6			
	Caliche Laja		13	104.3	105.8	104.83	105.97	105.40
				121.9	121.8			
				88.3	90.3			
	Caliche bloque		14	92.3	93.9	92.93	93.53	93.23
		93.9		94.1				
		92.6		92.6				
Compañía		14	113.5	112.8	119.2	118.23	118.72	
			120.8	120.0				
			123.3	121.9				
Sóstenes		14	94.2	92.1	94.1	93.63	93.86	

				85.7	82.2			
				102.4	106.6			
Diyodometano	Caliche Bloque		13	36.3	35	42.83	42.7	42.76
				47.9	49.7			
				44.3	43.4			
	Compañía		13	85.4	84.5	86.97	87.2	87.08
				90.5	89.8			
				85.0	87.3			
	Sóstenes		13	71.7	70.7	72.57	71.37	71.97
				78.2	75.3			
				67.8	68.1			
	Caliche Laja	N/A	13	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
	Caliche bloque		14	33.0	32.3	38.37	37.87	38.12
				36.0	35.7			
				46.1	45.6			
		Compañía		14	N/A	N/A	N/A	N/A
Sóstenes			14	53.1	54.8	56	58.23	57.12
		59.7		64.3				
		55.2		55.6				
Formamida	Caliche Bloque		13	73.1	74.6	77.4	77.87	77.63
				74.8	75.7			
				84.3	83.3			

	Compañía		13	124.5	124.9	128.7	128.5	128.6
				128.8	128.1			
				132.1	131.8			
		N/A		129.4	129.1			
	Sóstenes		13	121.8	120.9	110.47	110.43	110.45
				112.7	114.2			
				96.9	96.2			
	Caliche Laja	N/A	13	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
	Caliche bloque		14	66.9	66.3	66.53	66.2	66.36
				66.5	66.9			
				66.2	65.4			
	Compañía	N/A	14	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
	Sóstenes		14	43.4	43.4	43.3	43.83	43.57
				43.5	43.0			
		43.0		43.1				

Tabla 6. Resultados de Ángulo de contacto en equipo a materiales pétreos tratados con formulación 1, 2 y 3

Ángulo de contacto estático					Mediciones		Ángulo de contacto (θ)		
Solvente	%DDA	Piedra	Formulación	Foto	Lado derecho	Lado izquierdo	Lado derecho	Lado izquierdo	General
Agua	62%	Compañía	1		125.1	125.3	126.1	126.2	126.2
					124.5	124.6			
					128.7	128.7			

		Caliche	2		143.6	143.5	139.4	139.5	139.5	
					137.0	137.1				
					137.7	137.9				
			3		136.2	136.6	137.1	137.	137.2	
					137.8	137.8				
					137.4	137.5				
			Sóstenes	1		84.7	84.9	83.5	84.6	84.1
						83.3	85.1			
						82.6	83.9			
		2			122.8	122.9	108.5	108.2	108.3	
					106.7	105.6				
					95.9	96.0				
		3			93.5	94.6	99.2	98.4	98.8	
					105.2	102.1				
					98.8	98.4				
		Sóstenes	1		101.4	100.5	104.9	105.1	105.0	
					104.0	104.0				
					109.3	110.8				
			2		111.9	113.3	110.3	109.0	109.7	
					107.6	107.0				
					111.4	106.8				
3		117.2	118.0	105.7	106.1	105.9				

				101.6	101.3			
				98.2	99.0			
70%	Compañía	1		145.9	146.1	138.7	138.9	138.8
				149.4	149.5			
				120.8	121.0			
		2		124.1	124.4	135.4	135.5	135.4
				138.0	138.1			
				144.0	144.0			
		3		136.0	135.4	137.7	137.5	137.6
				134.2	134.0			
				143.0	143.0			
	Caliche	1		94.5	95.3	95.1	95.2	95.1
				95.6	95.9			
				95.1	94.4			
		2		100.9	98.7	107.4	106.7	107.0
				98.9	97.9			
				122.4	123.4			
3			99.0	99.7	97.4	98.1	97.7	
			94.7	96.0				
			98.4	98.5				
Sóstenes	1		108.3	108.6	104.3	104.5	104.4	
			105.0	103.9				
			99.5	101.0				

				98.6	98.3			
		2		98.8	97.6	98.5	98.4	98.5
				98.2	99.2			
		3		100.1	101.0	100.5	101.4	101.0
				102.6	104.5			
				98.9	98.7			
66%	Compañía	1		130.8	131.6	139.5	139.9	139.7
				139.0	139.4			
				148.6	148.6			
		2		132.7	132.5	135.2	135.6	135.4
				137.3	138.1			
				135.7	136.3			
		3		135.2	135.3	134.7	134.9	134.8
				130.6	131.2			
				138.2	138.1			
	Caliche	1		87.5	88.0	88.8	89.4	89.1
				88.6	89.3			
				90.2	90.8			
		2		106.6	108.8	107.6	108.6	108.1
				103.5	102.7			
				112.8	114.2			
3			95.0	94.5	95.9	96.5	96.2	
			94.6	96.2				

					98.2	98.9					
		Sóstenes	1		108.6	109.6	110.2	111.5	110.9		
					110.5	112.1					
					111.6	112.9					
			2		105.5	108.5	115.7	116.8	116.3		
					113.9	113.7					
					127.7	128.3					
			3		112.4	112.8	107.1	103.1	105.1		
					110.0	110.2					
					98.9	99.2					
Formamid a	62%	Compañía	1		117.9	118.3	117.8	118.3	118.1		
					112.5	113.7					
					123.0	122.9					
					2		117.7	118.5	117.6	117.5	117.5
							127.0	127.0			
							108.0	107.0			
					3		118.0	117.6	120.6	120.8	120.7
							121.8	122.6			
							122.0	122.3			
				Caliche	1		66.7	66.0	73.2	73.6	73.4
							73.8	74.9			
							79.1	80.0			
		2			95.8	93.5	93.0	91.7	92.4		
											

	Sóstenes	3		93.8	92.1	81.4	82.2	81.8	
				89.5	89.4				
				74.5	74.1				
				82.9	83.2				
				86.9	89.2				
				73.5	78.4				
		1		74.8	74.2	76.1	76.9	76.5	
				80.1	78.1				
				101.1	103.4				
		2		97.3	97.9	95.9	97.5	96.7	
				89.4	91.1				
				89.0	84.5				
	3		101.1	101.7	92.3	91.2	91.8		
			86.9	87.5					
			129.2	129.5					
	70%	Compañía	1		129.3	129.8	130.3	130.6	130.4
					132.3	132.5			
					136.0	136.0			
2				132.8	132.8	133.9	134.0	134.0	
				133.0	133.3				
				115.1	114.4				
3				114.2	111.9	120.7	119.7	120.2	
				132.7	132.8				
									

	Caliche	1		78.1	78.4	77.1	77.9	77.5		
				74.3	76.4					
				78.8	78.9					
		2		80.0	80.2	81.5	81.3	81.4		
				79.2	78.2					
				85.2	85.4					
		3		82.2	82.6	83.3	83.6	83.4		
				83.7	85.3					
				84.0	82.8					
		Sóstenes	1		92.3	94.5	96.0	96.5	96.3	
					97.8	97.4				
					97.9	97.6				
	2			97.0	98.1	100.8	100.6	100.7		
				104.3	101.7					
				101.1	102.1					
	3			97.2	94.4	97.5	97.0	97.3		
				91.8	94.6					
				103.4	102.1					
	66%		Compañía	1		129.6	129.4	134.2	134.3	134.2
						135.5	135.8			
						137.5	137.6			
		2			133.5	133.8	132.0	132.1	132.0	
					140.3	140.0				

				122.1	122.4					
		3		134.8	134.7	135.1	135.0	135.1		
				133.0	132.7					
				137.6	137.7					
										
	Caliche	1		87.8	87.8	83.2	83.4	83.3		
					80.8				80.7	
					81.1				81.8	
			2		88.0	89.5	87.8	88.3	88.1	
					84.6	84.9				
					90.9	90.4				
			3		96.8	97.6	92.4	91.7	92.1	
					88.4	86.6				
					92.1	91.0				
		Sóstenes	1		101.7	100.1	103.7	101.7	102.7	
						104.4				101.4
						104.9				103.7
			2		95.4	91.9	89.7	88.3	89.0	
					85.5	86.8				
					88.3	86.3				
			3		105.1	105.5	103.4	102.8	103.1	
					99.6	97.2				
					105.4	105.7				

Diyodom etano	62%	Compañía	1		101.4	106.1	104.6	106.7	105.7
					97.1	97.6			
					115.4	116.5			
			2		99.8	103.2	98.0	99.5	98.7
					89.2	89.3			
					105.0	105.9			
			3		86.0	85.7	98.8	98.5	98.6
					107.9	107.1			
					102.4	102.7			
		Caliche	1		50.7	48.4	57.8	57.3	57.6
					63.6	64.0			
					59.2	59.4			
	2			63.0	68.1	64.6	67.4	66.0	
				62.4	62.5				
				68.4	71.6				
	3			64.5	64.0	66.3	65.6	65.9	
				69.3	66.2				
				65.0	66.6				
	Sóstenes	1		66.0	63.5	68.1	69.4	68.8	
				67.2	69.3				
				71.2	75.3				
		2		59.1	59.5	67.6	69.3	68.5	
				62.8	64.0				

				81.0	84.4			
		3		81.2	74.8	78.3	76.1	77.2
				77.8	79.3			
				75.8	74.3			
				117.9	116.8			
		1		116.6	116.8			
				99.4	103.9	113.9	114.5	114.2
		2		109.9	109.5			
				116.9	117.6			
				114.9	116.4	104.2	104.1	104.2
		3		102.6	102.9			
				99.8	100.1			
				110.3	109.4	56.5	56.9	56.7
		1		57.1	58.7			
				55.3	53.8			
		2		57.1	58.2			
				57.7	58.8			
				55.1	55.2	62.0	61.2	61.6
		2		57.8	52.5			
				64.7	60.7			
		3		62.5	64.5			
				58.9	58.5			
		Sóstenes		75.6	78.2			

66%	Compañía	2		75.8	76.1	82.8	83.5	83.1			
				82.6	83.5						
				82.6	82.3						
			75.0	77.7							
			90.8	90.4							
		3		82.0	83.0				78.2	77.2	77.7
				84.1	80.2						
				68.5	68.4						
		Compañía	1		100.9				100.2	103.4	103.8
				110.5	112.3						
				98.9	98.8						
	2			117.8	117.3	108.4	110.2	109.3			
				96.8	100.3						
				110.5	113.0						
	3			105.9	104.9	110.6	110.6	110.6			
				118.7	118.6						
				107.1	108.4						
	Caliche	1		54.9	55.6	54.1	54.2	54.2			
			53.4	53.9							
			53.9	53.2							
2			83.2	80.2	80.0	78.0	79.0				
			74.7	70.9							
			82.1	82.8							

	Sóstenes	3		69.8	68.3	71.0	70.2	70.6
				68.5	67.7			
				74.7	74.6			
		1		79.6	78.5	73.5	74.9	74.2
				74.6	75.3			
				66.4	70.9			
		2		79.4	81.6	84.2	85.4	84.8
				75.1	76.7			
				98.2	98.0			
	3		82.4	85.3	76.9	78.8	77.8	
			76.9	76.7				
			71.3	74.3				

Apéndice D.

Técnicas de caracterización de materiales

1. Resonancia magnética Nuclear (RMN)

La espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) se basa en las propiedades magnéticas de los núcleos atómicos y su respuesta a la interacción con un campo electromagnético externo en la región de las radiofrecuencias aproximadamente de 4 a 900 MHz. La respuesta a dicha interacción de energía de radiofrecuencia por parte de los núcleos atómicos, puede ser detectada, amplificada y registrada en lo que sería una línea espectral o señal de resonancia y así generar los espectros de RMN para compuestos con núcleos con spin nuclear distinto de cero, entre los que se encuentran ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{29}Si , ^{31}P , etc. Esta es una de las técnicas más potentes para la elucidación de estructuras de las especies químicas, también es útil para la determinación de las especies químicas. [131, 140]

Para la resonancia de sólidos es necesario rotar las muestras a una frecuencia superior a 2kHz, para con ello eliminar las interferencias de la muestra, ya que con esto el sólido se comporta como un líquido. [151]

2. Espectroscopía Infrarroja (FTIR)

La espectroscopia infrarroja es una de las herramientas más poderosas, de que dispone, para resolver problemas de estructura molecular e identificación química, en su mayoría de compuestos orgánicos, con lo que podemos disponer de ella para encontrar los espectros útiles que están presentes. [131] Esta espectroscopia es de tipo vibracional y mide la absorción de radiación infrarroja por parte de una muestra proporcionando así información sobre los grupos funcionales presentes. Para ello aprovecha el hecho de que las moléculas absorben las frecuencias que son características de su estructura, estas absorciones ocurren en frecuencias de resonancia, es decir, la frecuencia de la radiación absorbida coincide con la frecuencia de vibración, por lo que se tienen distintas formas de vibración según el grupo funcional presente, lo cual se verá representado en el espectro de infrarrojo, en el desplazamiento, la forma y la intensidad. [151]

Un espectro de infrarrojo tiene como ordenada la transmitancia (o absorbancia) y como abscisa el número de onda (cm^{-1}). La región del infrarrojo del espectro abarca la radiación con números de onda comprendidos entre 12 800 y 10 cm^{-1} . [131, 152]

3. Microscopia electrónica de Barrido (SEM) y Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDX)

Para conocer de forma detallada la naturaleza física de la superficie de los sólidos se utiliza la Microscopia Electrónica de Barrido. En un microscopio SEM se realiza un barrido mediante un rastreo programado la superficie del sólido con un haz de electrones de energía elevada y como consecuencia de ello se producen en la superficie diversos tipos de señales. Estas señales incluyen electrones retro dispersados, secundarios y Auger. Todas estas señales se han utilizado en estudios de superficies, pero las más usuales son las que corresponden a electrones retro dispersados y secundarios, en los que se fundamenta el microscopio de barrido de electrones.

El análisis EDX es una técnica utilizada para analizar los componentes químicos en un material bajo SEM, el EDX detecta los rayos X producidos como resultado de las interacciones de haz de electrones con la muestra, realiza un mapeo de la distribución de los diferentes elementos químicos que constituyen la muestra y brinda el porcentaje de cada elemento medido presente en las partículas individuales. [131] Los datos sobre la composición y morfologías superficiales se combinan entonces para el análisis exploratorio de datos SEM – EDX potenciando así el análisis.

4. Análisis Térmicos

Los análisis térmicos son un grupo de técnicas en la cuales una propiedad de una muestra es monitoreada con relación al tiempo o temperatura, en una atmósfera específica, a un régimen programado de temperatura. En el análisis termogravimétrico (TGA) se registra la pérdida de peso de una muestra en la medida en que se incrementa la temperatura, hasta temperaturas de 1000 °C así como bajo condiciones controladas de velocidad de calentamiento y diferentes atmósferas de reacción, producto de este análisis son los termogramas (TGA) y las curvas de análisis termogravimétrico diferencial (DTA). Mientras que la calorimetría de barrido diferencial (DSC) mide la diferencia de calor entre una muestra y una referencia en función del flujo de la temperatura. [153]

5. Fisisorción

La fisisorción es el análisis de las propiedades texturales y sirve para caracterizar un adsorbente (superficie), expresando las características porosas y superficiales de las muestras. El número total de poros, forma y tamaño determinan la capacidad de adsorción del material. Una clasificación de poros, es la sugerida por el IUPAC, que señala tres grupos:

- Microporos, con diámetros inferiores a 2 nm.
- Mesoporos, con diámetros comprendidos entre 2 y 50 nm.
- Macroporos, con diámetros superiores a 50 nm.

Las propiedades de textura como el área específica, volumen de poro y el diámetro se determinan por medio de un equipo de fisisorción, el cual se basa en el método de adsorción de nitrógeno a temperatura cercana al punto de ebullición del nitrógeno (77 K). En el equipo de fisisorción se obtiene el volumen de nitrógeno adsorbido a diferentes presiones de Nitrógeno en el equilibrio. El volumen de nitrógeno está referido a la temperatura y presión total estándar, es decir, a 0 °C y 1 atm, y se grafica contra la presión de nitrógeno [131].

6. Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica que nos puede ayudar a identificar el material a caracterizar. Los rayos X son la radiación electromagnética, capaz de atravesar cuerpos opacos, su longitud de onda se encuentra entre los 10 a 10.1 nm. Esta técnica permite hacer la identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina [131].

7. Espectroscopia de Absorción atómica

Es un método instrumental de la química analítica que permite medir las concentraciones específicas de un material en una mezcla y determinar una gran variedad de elementos. Esta técnica se utiliza para determinar la concentración de un elemento particular en una muestra.

8. Experimento DOSY

La técnica de RMN de difusión a menudo se denomina auto-difusión (SD)-NMR o espectroscopía ordenada por difusión (DOSY) y es usada comúnmente para resolver diferentes compuestos espectroscópicamente en una mezcla, en función de sus diferentes coeficientes de difusión, dependiendo del tamaño y la forma de las moléculas. [154]

Una constante de difusión es la tasa del desplazamiento mínimo cuadrado de cada molécula en una mezcla y se mide en m^2/seg . Es posible medir estas constantes mapeando frecuentemente el tubo de RMN pudiendo así observar el movimiento de las moléculas. Esto se logra combinando pulsos de radiofrecuencia, como se usa en la espectroscopía de RMN de rutina, con pulsos gradientes de campo magnético que codifican información espacial, teniendo muy en cuenta que el tubo de RMN debe de permanecer sin movimiento rotacional. [154, 155]

En su forma más simple del experimento de difusión de pulsos gradiente, llamado eco de gradiente de campo pulsado (PGSE) la magnetización se excita con un pulso de radiofrecuencia de 90° (el cual decodifica o crea la magnetización) y luego se dispersa usando un pulso de gradiente de campo magnético. Después de un período de $\Delta/2$ se aplica un pulso de radiofrecuencia de 180° (el cual desdecodifica o destruye la magnetización) que invierte la magnetización dispersa, una vez

llegado a un período de Δ se aplica un segundo pulso de gradiente para reenforzar la señal (Figura 1). [154, 155]

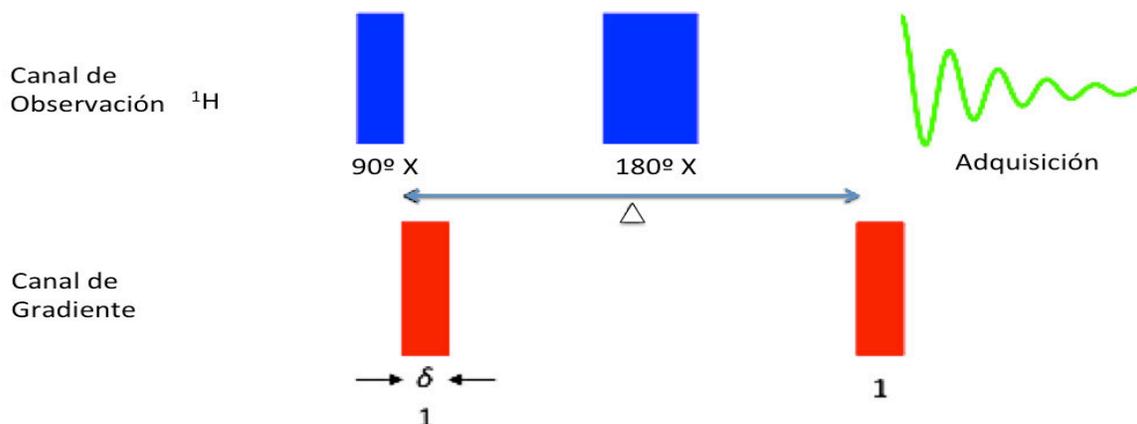


Figura 155. Secuencia de pulsos PGSE, usada en experimentos de RMN para determinación de la difusión. Modificada de [154]

El efecto que se crea de una secuencia de pulsos como la anterior se basa en que el vector de la magnetización al girar en diferentes posiciones en el tubo, cancela la señal total de este, luego un pulso gradiente puede hacer que la señal total reaparezca dependiendo su signo y los pulsos de radiofrecuencia intervinientes (Figura 2). [154]

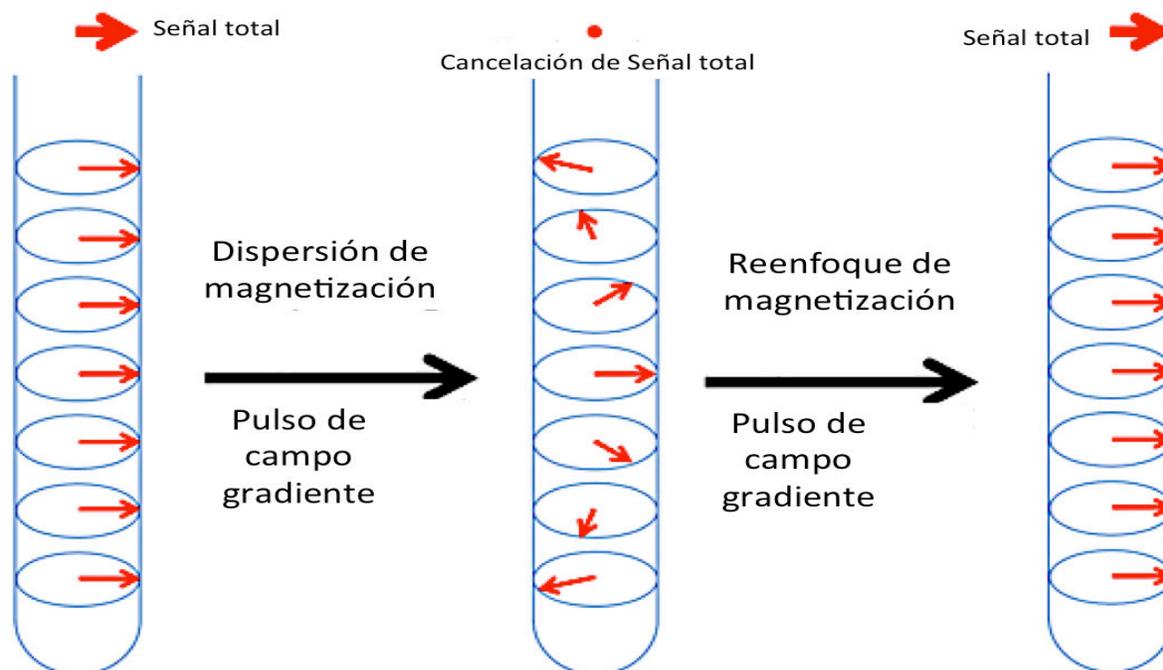


Figura 156. Efecto creado por la secuencia de pulsos PGSE. Modificada de [154]

Sin embargo, el movimiento físico de los núcleos reduce la efectividad del pulso de reenfoque reduciendo la intensidad de la señal resultante. Cuanto más intenso y más largo es el pulso del gradiente del campo magnético, más selectivo es el espacio y más débil es la señal resultante. La intensidad y la duración del pulso del gradiente del campo magnético determinan la distancia que un núcleo puede difundir y aún emitir una señal. En otras palabras, cuanto más fuerte es el gradiente, más pequeño es el rango y cuanto más débil es el gradiente, mayor es el rango. [154, 155]

Por lo anterior las moléculas pequeñas se difunden rápidamente dejando pocos núcleos que se reenfoquen, mientras que las moléculas grandes se difunden lentamente dejando más núcleos en su lugar produciendo una señal más fuerte. Por otra parte, a mayor capacidad de movimiento el coeficiente de difusión será mayor, la molécula será más pequeña y se necesitará una mayor atenuación y a menor capacidad de movimiento el coeficiente de difusión será menor, la molécula será más grande y se necesitará una menor atenuación. [155] La secuencia del pulso se repite, varias veces incrementando la intensidad del gradiente y manteniendo constantes los retrasos.

La constante de difusión se puede calcular de la siguiente manera:

$$D = \frac{0.0105}{\left(\frac{\gamma}{2\pi}\delta\right)^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)}$$

Donde:

γ = relación giromagnética (4257 1/(s G) para el protón)

δ = (Little Delta) y Δ = (Big Delta) son retrasos y

D = constante de difusión.

o de la siguiente manera con la ecuación de Stock-Einstein:

$$r = \frac{kT}{6\pi\eta D}$$

Donde:

r = Radio de Van der Waals de la molécula en metros

k = Constante de Boltzmann (1.380×10^{-23} J/K)

T = Temperatura en K

η = Viscosidad de la solución en Pascal segundos (Pa s = 1000 centipoises)

D = Constante de difusión

Los espectros de difusión generalmente se presentan como una gráfica 2D con desplazamiento químico en el eje horizontal y log (constante de difusión) en el eje vertical (Figura 3). La dimensión de adquisición se analiza mediante una transformada de Fourier. Sin embargo, el análisis de la dimensión de difusión implica una inversión de la transformada de Laplace (ILT)

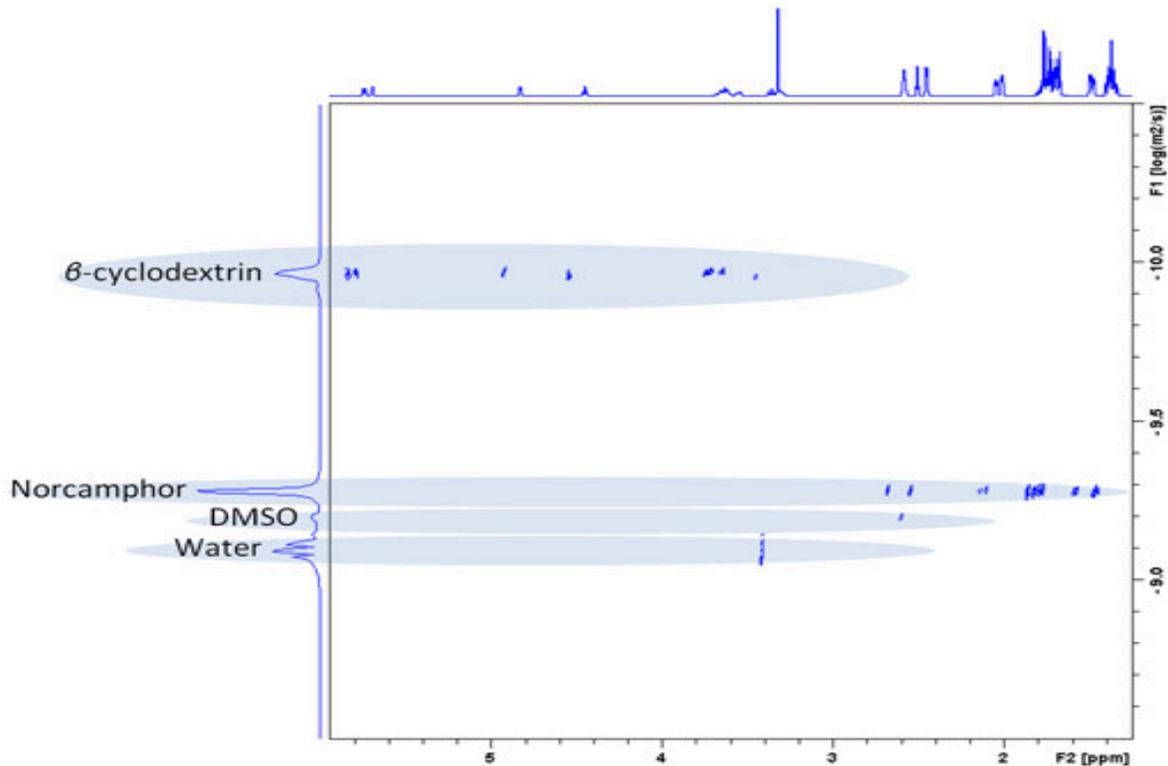


Figura 157. Ejemplo de un espectro de RMN DOSY. Tomado de [154]

9. Dureza tipo Shore

Se define dureza como la mayor o menor resistencia que un cuerpo opone a ser rayado o penetrado por otro o bien, de un cuerpo respecto a otro tomado como elemento de comparación. La determinación de la dureza por cualquiera de los posibles procedimientos a adoptar, nos dará una idea muy aproximada de la resistencia del material a la tracción, de la intensidad del tratamiento térmico y de su aptitud al desgaste y mecanizado. [132]

El método Shore consiste en determinar el rebote que sufre un percutor al chocar contra la superficie que se ensaya, cuando se le deja caer desde una altura determinada. El percutor utilizado es de acero duro de forma cilíndrica y punta redondeada de muy buena terminación, la que también puede ser de diamante. [133]

El percutor cuyo peso es de 3 a 7 gr se deja caer desde una altura de 250 mm y la lectura del rebote se hace directamente en una escala de 140 divisiones. Cuando el percutor cae sobre una superficie una parte de la energía potencial inicial es absorbida por la deformación plástica que sufre la superficie en la penetración. De esta manera si el percutor se deja caer en un material blando y en uno comparativamente más duro, el rebote del percutor alcanzará menor altura luego de impactar en la superficie del material más blando ya que habrá una mayor penetración y por lo tanto una mayor absorción de energía. [132, 133]

10. Compresión Uniaxial. Prueba del disco brasileño

El diseño de estructuras y de materiales usados comúnmente en la construcción requiere que comprendamos el comportamiento mecánico de los materiales. Uno de los procedimientos más usuales es colocar muestras pequeñas del material en máquinas de ensayo, aplicar cargas y luego medir las deformaciones resultantes (como cambios de longitud, diámetro o rotura del material). Cuando el material se comprime, se abulta hacia fuera y adopta una forma como de barril (Figura 4). [131] Este ensayo, consiste en someter a compresión diametral una probeta cilíndrica, aplicando una carga de manera uniforme a lo largo de dos líneas opuestas hasta alcanzar la rotura. Esta configuración de carga, provoca un esfuerzo de tracción relativamente uniforme en todo el diámetro del plano de carga vertical, y esta tracción es la que agota la probeta y desencadena la rotura en el plano diametral. Para poder cargar la probeta a compresión en un plano diametral vertical, se requiere un dispositivo de sujeción de la probeta (Figura 4). [156]

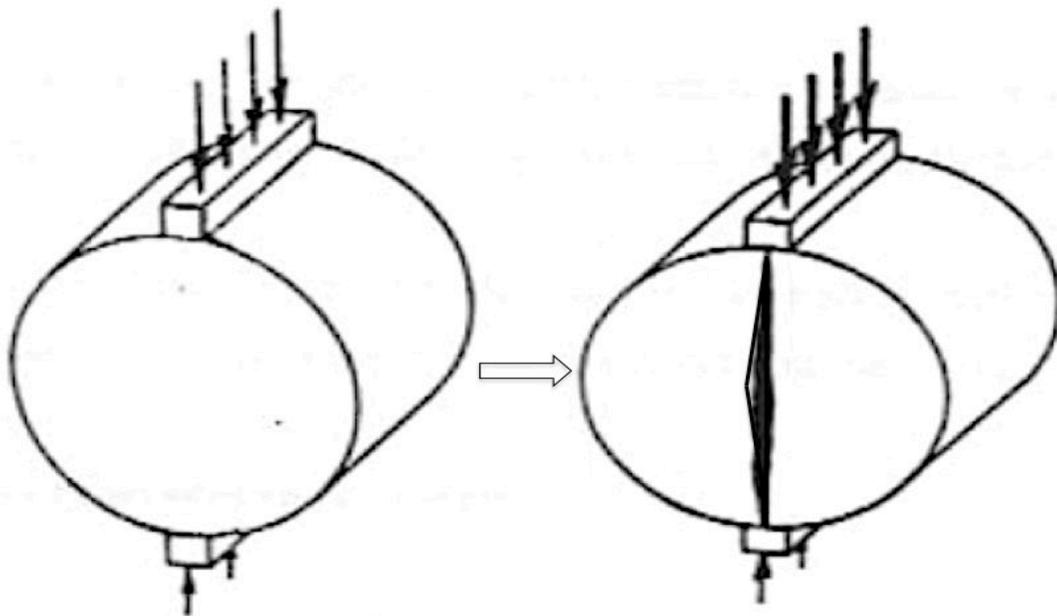


Figura 158. Compresión Uniaxial del material por medio de una carga uniforme a lo largo de dos líneas opuestas hasta alcanzar la rotura. Modificada de [156]

Los ensayos de compresión, suelen realizarse en muestras pequeñas en forma de cubos o cilindros circulares. Pueden ser cubos de dos pulgadas por lado y los cilindros de diámetro de una pulgada y se calcula la carga aplicada por la máquina hasta el rompimiento de la muestra, [131] La carga debe ser de manera continua sin sacudidas, a una velocidad de $0.05 \text{ N/mm}^2\cdot\text{s}$ (Megapascal-s), y se toma la carga máxima que resiste la muestra durante el ensayo. [131, 157]

El ensayo de tracción indirecta o Prueba Brasileña, es un ensayo para el estudio del hormigón y las mezclas bituminosas o pulverulentas, permite imitar la respuesta de un material pétreo flexible y obtener la carga máxima que aguanta una muestra antes de romper. Es un ensayo utilizado para medir la resistencia a tracción, además está especificado en la norma ASTM D3359-97 “Resistencia a compresión diametral (ensayo brasileño) de mezclas bituminosas” [131, 156]

Para obtener las muestras cilíndricas se obtuvieron pastillas del material pétreo en polvo medio de un procedimiento empírico seguido en el laboratorio de química y tecnología del silicio (Figura 5).



Figura 159. Proceso para realizar pastillas de material pétreo en polvo.

Conociendo la carga de rotura (Q), el diámetro (d) y el ancho de la muestra (a) en mm, se puede calcular la resistencia a la tracción (grado de adherencia de una roca para resistir la fuerza de arranque o arrastre, o bien el grado de adherencia que presenta una roca para resistir la fuerza de rotura) de manera indirecta, según la siguiente fórmula [157]:

$$\sigma_t = \frac{2Q}{\pi da}$$

Donde:

σ_t = resistencia a la tracción (N/mm²)

Q = carga de rotura (N)

d = diámetro de la muestra en mm

a = ancho de la muestra en mm

11. Ángulo de contacto estático

El ángulo de contacto es aquel formado por la intersección de la interfaz líquido–sólido y el interfaz líquido–vapor. Esto considerando una gota de líquido que descansa sobre una superficie sólida plana y horizontal. [131]

$$\gamma_{lv} \cos \theta_Y = \gamma_{sv} - \gamma_{sl}$$

Dónde:

γ_{LV} = tensión interfacial líquido – vapor.

γ_{SV} = tensión interfacial sólido – vapor.

γ_{SL} = tensión interfacial sólido - líquido.

θ_Y = ángulo de contacto

Ángulos de contacto inferiores a 90° presentan un carácter hidrófilo, lo que indica una humectación favorable de la superficie, donde el fluido se extiende en mayor proporción, mientras que en ángulos mayores de 90°, presenta un carácter hidrófobo, por lo tanto, la humectación entre la superficie y el líquido es desfavorable, por lo que el fluido tendrá en menor contacto con la superficie y formará una gota de líquido más compacta, (Figura 6) ángulos mayores a 120° indican superficies super-hidrófobas [17, 131].

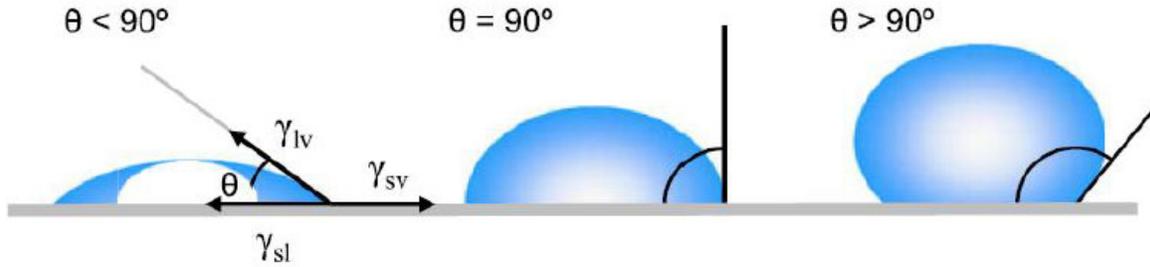


Figura 160. Formas del ángulo de contacto estático producido por una gota de un líquido sobre la superficie. Tomada de [131]

12. Energía libre superficial

La energía superficial es la energía que se invertirá para romper las uniones moleculares entre las moléculas superficiales de sólidos y líquidos. Si la energía de la superficie es alta, la superficie tiende a atraer otras moléculas. [134]

Si un líquido se pone en contacto con una superficie sólida y tiene una energía superficial alta, las fuerzas de atracción del sólido son mayores, de modo que las moléculas del líquido se dispersan en la superficie en lugar de formar una esfera estable. Dicho de otra forma, a mayor energía superficial, menor hidrofobicidad en la superficie. Las superficies con carácter bipolar (superficie polar) tienen una alta energía superficial, porque las altas fuerzas polares atraen fuertemente a otras moléculas y se humedecen más fácilmente con los líquidos. [134, 135]

En general, una superficie con una energía superficial "baja" provocará una humectación deficiente y, por lo tanto, dará como resultado un ángulo de contacto alto. Lo contrario es cierto para una energía de superficie "alta", que generalmente causará una buena humectación y un ángulo de contacto bajo. [135] Emma Spooner indica que una energía superficial baja es igual o menor que 40 mN/m. [135]

Las unidades de la tensión superficial y la energía libre superficial son equivalentes ($1 \text{ J} = 1 \text{ Nm}$), aunque en algunos casos la energía superficial de los sólidos es expresada como (mN/m). [134]

Los líquidos a menudo tendrán energías superficiales más bajas que los sólidos (debido a las fuerzas débiles que interactúan entre las moléculas), razón por la cual los líquidos generalmente se extienden. [135]

Tabla 2. Componentes dispersivas y no dispersivas para cálculo de energía libre superficial. Tomado de [131].

Líquido	$\gamma^{\text{ácida}}$	$\gamma^{\text{básica}}$	γ^{n}	γ^{d}	γ^{Total}
Agua	25.5	25.5	51.0	21.8	72.8

Formamida	2.3	39.6	19.0	39.0	58.0
Diyodometano	0.0	0.0	0.0	50.8	50.8

Fowkes (1964) fue el primero en indicar que la energía libre superficial (γ) de sólidos o líquidos puede dividirse en dos componentes [135]:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^n$$

Las componentes de dispersión (γ^d) y las de no dispersión (γ^n) son la suma de la energía libre superficial de un sólido o líquido. La energía libre superficial de un sólido puede determinarse mediante la medición del ángulo de contacto, pero es relativa y depende del método empleado, ya que cada modelo considera de manera distinta las componentes de la energía libre superficial. [158] La mayoría de estos modelos se basan en la ecuación de Young [135]:

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_L \cos(\theta)$$

Donde:

γ_s = energía superficial del sólido

γ_{sl} = tensión interfacial entre líquido y sólido

γ_L = tensión superficial del líquido

θ = ángulo de contacto del líquido sobre el sólido

El modelo de Owens considera las componentes polares y dispersivas y se expresa de la siguiente manera [135]:

$$\frac{\gamma_L(\cos\theta + 1)}{2 \left(\sqrt{\gamma_L^d} \right)} = \left(\sqrt{\gamma_s^n} \right) \frac{\sqrt{\gamma_L^n}}{\sqrt{\gamma_L^d}} + \sqrt{\gamma_s^d}$$

El modelo de Van Oss (Ácido-Base) considera además otras interacciones significativas (como los enlaces de hidrogeno) considera las interacciones ácido-base [135]:

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2 \left(\sqrt{\gamma_L^d * \gamma_s^n} + \sqrt{\gamma_L^{básica} * \gamma_s^{ácida}} + \sqrt{\gamma_L^{ácida} * \gamma_s^{básica}} \right)$$

El modelo Oss funciona mejor para superficies polares, inorgánicas, organometálicas o iónicas, mientras que el modelo de Owens funciona mejor para superficies moderadamente polares o para

encontrar interacciones polares y dispersivas de líquidos, teniendo una superficie de referencia. [135]

13. Pruebas de Intemperismo acelerado

Como parte de los procedimientos de evaluación de los tratamientos, los materiales sujetos a las formulaciones, son sometidos a pruebas de intemperismo acelerado en una cámara en la que se realizan pruebas a humedades altas, exposición a luz UV y ambientes salinos.

Estas pruebas son de suma importancia ya que se debe recordar que todas las piedras de construcción arquitectónica están sujetas a una variedad de condiciones climáticas naturales y artificiales, las cuales, aunadas a la composición física y química de las piedras, influyen en su durabilidad y longevidad. [159]

Sin embargo, es importante tener en cuenta que la estimación del comportamiento de las piedras en la intemperie puede ser compleja ya que las piedras varían considerablemente en calidad, así como, pueden ocurrir diferentes tipos de deterioro en diferentes partes del mismo edificio o en diferentes partes del mismo bloque de piedra. Por ejemplo, una parte puede ser lavada por la lluvia o expuesta a la luz solar directa, mientras que otra puede estar protegida de la lluvia y el sol. Por otra parte las condiciones climáticas también varían dependiendo de la ubicación geográfica, una exposición al desierto caliente y seco afectará la piedra de manera diferente que una exposición al clima frío y húmedo, ya que en el desierto puede estar expuesta a grandes temperaturas extremas y a la acción abrasiva del polvo y la arena del viento, mientras que en los climas fríos la piedra está sujeta a condiciones de congelación y descongelación, otro agente de deterioro en la piedra es la sal marina, la cual afecta más a lugares cercanos a la costa. [159]

Una opción que se utiliza desde la antigüedad, para preservar los bienes culturales, al proteger la superficie de las piedras de construcción a la intemperie, es el recubrimientos de estas rocas. [160]

Las formulaciones de recubrimientos que se utilizan en conservación de piedras, tales como consolidantes, repelentes de agua, biocidas, etc. facilitan la eliminación de suciedad, costras de sulfato, grafiti, entre otros, [160] por lo que también es relevante evaluar su capacidad de resistencia en el material pétreo a la intemperie, ya que se debe proporcionar una protección eficiente con una modificación mínima del sustrato histórico y sin alentar daños futuros. [160]

Algunos efectos de ciertas condiciones climáticas atmosféricas son entendibles, y se pueden usar pruebas especiales de laboratorio basadas en la comprensión de estas condiciones para aproximar el comportamiento del campo en términos de resistencia a la intemperie por lo tanto los datos obtenidos de tales pruebas demuestran la durabilidad relativa de las piedras de construcción. [159] Los estudios más comúnmente realizados son envejecimiento por exposición UV/condensación, cristalización de sal, cambios en las propiedades hídricas, ciclos de resistencia a las heladas, biodeterioro, entre otros. [160] En este trabajo se usan: Cristalización de Sal,

Envejecimiento por exposición UV y condensación de humedad, como métodos de evaluación se usan: Porcentaje de aumento o disminución de masa de la probeta, ángulos de contacto para recubrimientos hidrofugantes y dureza shore para recubrimientos consolidantes. Además se realizan pruebas no destructivas con Velocidad de Pulso Ultrasónico (VPU), la cual se considera como la relación que existe entre la distancia de viaje a través del espécimen de una onda ultrasónica y el tiempo que tarda en recorrerla, por lo tanto este método es aplicable para evaluar la calidad de la muestra, la porosidad del material, la formación de grietas o en este caso el deterioro, así como la conservación de las mismas, ya que a mayor VPU mayor conservación de la piedra, una vez obtenida esta VPU se compara con los criterios de VPU con base a la norma NMX-C530-ONNCCE-2017. [161]

13.1 Intemperismo acelerado por cristalización de sales en piedras

La erosión de las piedras de construcción por sal es reconocida como uno de los agentes principales en la pérdida de la arquitectura histórica. Las sales causan más daño en las rocas que contienen en gran proporción de microporos conectados a los macroporos, debido al crecimiento de sales en los macroporos y expansión en los microporos [131]. Para la realización de esta prueba se usa un procedimiento basado en la ASTM-C-88-90 "Standard Tests Method for Soundness of Aggregates by Use of Sodium Sulfate or Magnesium Sulfate". [162]

Procedimiento [131, 162]

- Se tomaron muestras tratadas con la formulaciones y sin tratar (Blanco) y se mide la masa de cada probeta utilizada.
- Las probetas se colocaron en una cámara de envejecimiento a temperatura ambiente con una humedad realtiva de 70 %, sumergidas parcialmente, cubriendo solo una cara en una solución de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ al 20% por 12 horas.
- Posteriormente se sacan de la cámara, se lava con agua destilada la cara que estuvo sumergida en la solución salina, se deja cada pieza de cantera en la estufa de secado a una temperatura de 60 °C por 12 horas, pasado el tiempo se mide la masa de cada probeta
- Correspondiendo todo esto a un ciclo.
- El procedimiento se repite hasta completar 5 ciclos.

13.2 Intemperismo acelerado por exposición a la luz UV y condensación de la humedad en piedras

La exposición de las probetas tratadas a condiciones climáticas naturales es la "prueba verdadera" y es de gran relevancia para evaluar su desempeño, pero es un proceso que consume mucho tiempo. Por esta razón, las pruebas de intemperismo acelerado son más comunes en la práctica para evaluar la durabilidad de los materiales. Estas pruebas proporcionan información útil al simular diferentes condiciones ambientales aceleradas, la prueba de exposición a la luz UV,

humedad y temperatura, se realiza en cámaras de radiación solar o UV con exposición a condensación de humedad.

Procedimiento [159, 163]

- Las muestras recubiertas y no recubiertas son resistidas artificialmente en una cámara QUV (Q-Lab Corporation) con radiación UVB (0.45 W/m^2 a 313 nm) y ciclos de condensación durante 200 h siguiendo las condiciones de intemperismo artificial definidas en la norma ASTM-G-154-06 "Standard practice for Operating fluorescent light Apparatus for UV exposure of nonmetallic materials" [163]. Cada ciclo consiste en 4 horas de exposición UV a 60 °C en condiciones secas, seguido de 4 horas de condensación a 50 °C con lámparas UV apagadas.
- Las muestras en la cámara son expuestas a un total de 0.16 MJ/m^2 de radiación UV, 100 horas de agua condensada y temperaturas que oscilan entre 50 y 60 °C.