



**UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO**  
División de Ciencias Naturales y Exactas  
Departamento de Química  
Posgrado en Química

**DESARROLLO DE NUEVAS FORMULACIONES PARA LA  
CONSERVACIÓN  
DE CANTERÍA DE EDIFICIOS HISTÓRICOS**



TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN QUÍMICA

PRESENTA:

**Ma. del Carmen Salazar Hernández**

Asesor:

**Dr. Jorge A. Cervantes Jáuregui**

**Mayo 2009**



**UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO**  
División de Ciencias Naturales y Exactas  
Departamento de Química  
Posgrado en Química  
Noria Alta S/N  
36050, Guanajuato, Gto.  
México  
Tel: (473) 732-00-06 Ext. 8168 Fax. 8168



Guanajuato, Gto., Mayo del 2009

Por medio de la presente nos responsabilizamos de la autenticidad y originalidad del presente trabajo de investigación que lleva por título **“Desarrollo de Nuevas Formulaciones para la Conservación de Cantería de Edificios Históricos”**. Realizado por Ma. del Carmen Salazar Hernández en el Laboratorio de Química y Tecnología del Silicio del Departamento de Química de la División de Ciencias Naturales y Exactas de la Universidad de Guanajuato, para obtener el grado de Doctor en Química bajo la dirección del Dr. Jorge Armando Cervantes Jáuregui.

**“La Verdad os hará Libres”**

---

Dr. Jorge Armando Cervantes Jáuregui

Director de Tesis

Miembros del Jurado asignados para el Examen que para obtener el grado de Doctor en Química presenta Ma. del Carmen Salazar Hernández:

---

Dr. Antonio Villegas Gasca

**Presidente**

---

Dr. J. Merced Martínez Rosales

**Secretario**

---

Dr. Satoshi Sugita Sueyoshi

**Vocal**

---

Dr. Sergio Alonso Romero

**Sinodal Externo**

---

Dr. Juan Méndez Vivar

**Sinodal Externo**

---

Dr. Juvencio Robles García

**Sinodal Suplente**

## **Agradecimientos**

Agradezco a Dios por la oportunidad que me ha dado en vivir esta vida pero sobre todo por darme la familia tan hermosa que tengo. Mil gracias a mis padres el Sr. Carlos Salazar y la Sra. Estela Hernández, a mis hermanas Anita y Merce por su apoyo incondicional y su cariño, durante el desarrollo de este trabajo.

También agradezco infinitamente la oportunidad que me brindo el Dr. Jorge Cervantes al dirigir este trabajo, sobre todo por dejarme aprender de Él. A todos mis maestros por compartir con migo sus conocimientos, especialmente a mi Comité Tutorial (Dr. Satoshi, Dr. Juvencio y Dr. Alonso) y a los miembros del jurado (Dr. Merced Martínez, Dr. Juan Méndez y al Dr. Villegas) por todas las aportaciones hechas a este trabajo, sin ellas no hubiera sido posible el termino de éste.

Agradezco el apoyo al grupo de Química Teórica por su ayuda en el desarrollo de los cálculos que realice, especialmente a Claudia Zavala y Erick Cerpa. Además a todos mis compañeros del grupo de Química y Tecnología de Silicio, especialmente a mi compañera la I.Q. Veridiana Reyes Zamudio. Además, quiero agradecer a la Dra. Rosy Ferias por ser mi amiga durante todo este tiempo. Al alumno de la carrera de Ingeniería Química Arturo Medina por su trabajo en la aplicación de las formulaciones en las muestras de cantera rosa y a los alumnos Azarael y Rafael que trabajaron con migo dando su servicio social. Por supuesto a la Q. Diana Mendoza y al Q. Fernando Amézquita que siempre me apoyaron con el uso de los equipos de Análisis Instrumental.

Al CONACYT por la beca otorgada para realizar los estudios de doctorado (Nº. Becario: **179805**) y por la Beca Mixta otorgada para realizar estancia en el extranjero. A la Dra. María Jesús Mosquera de la Universidad de Cádiz, España por haberme recibido en su Laboratorio y haberme dado la oportunidad de aprender de ella.

*Porque Dios necesito dos Angeles hermosos*

*Y entonces los ha llamado.*

Mauricio Alejandro Salazar Estrada

y

Seferina Salazar Rodríguez

# DESARROLLO DE NUEVAS FORMULACIONES PARA LA CONSERVACIÓN DE CANTERÍA DE EDIFICIOS HISTÓRICOS

## Resumen

La conservación de los monumentos históricos pétreos constituye una parte muy importante en el patrimonio cultural. El deterioro de estos materiales se origina debido a una gran variedad de factores como son: la cristalización de sales, daño por congelamiento, por origen biológico, factores antropogénicos, etc. Como consecuencia global de todos los procesos de degradación, el material pierde la adherencia entre los componentes de la roca disminuyendo su resistencia mecánica.

En el campo de la conservación arquitectónica de piedra, se utilizan los tratamientos de consolidación e hidrofugación. La consolidación consiste en impregnar el material deteriorado con formulaciones basadas en sustancias químicas con el fin de restablecer las características de adhesión perdidas en el material. Los tipos de consolidantes utilizados pueden contener resinas poliméricas (epoxi, acrílicas, etc.), compuestos inorgánicos como el silicato de potasio, sílice coloidal y alcóxidos de silicio. Entre los citados, las formulaciones basadas en alcóxidos de silicio, son los agente consolidante con mejores propiedades. De estos el más utilizado es el tetraetóxisilano (TEOS).

En la figura 1a, se esquematiza el proceso de consolidación y de hidrofugación con alcóxidos de silicio. Donde el alcóxido penetra en los poros del material, y bajo ciertas condiciones se promueve la reacción de hidrólisis y condensación del alcóxido con la superficie de la roca, vía un proceso sol-gel (figura 1b). Como resultado se forma una capa reestructora de la matriz rocosa que le confiere al material ciertas propiedades de resistencia mecánica. En el caso de la hidrofugación, se utilizan organoalcóxidos silanos ( $R'-Si(OR)_3$ ), los cuales forman una película hidrofóbica ya que los grupos alquilo del alcóxido no son hidrolizados y limitan el ingreso del agua, evitando que continúe la erosión del material.

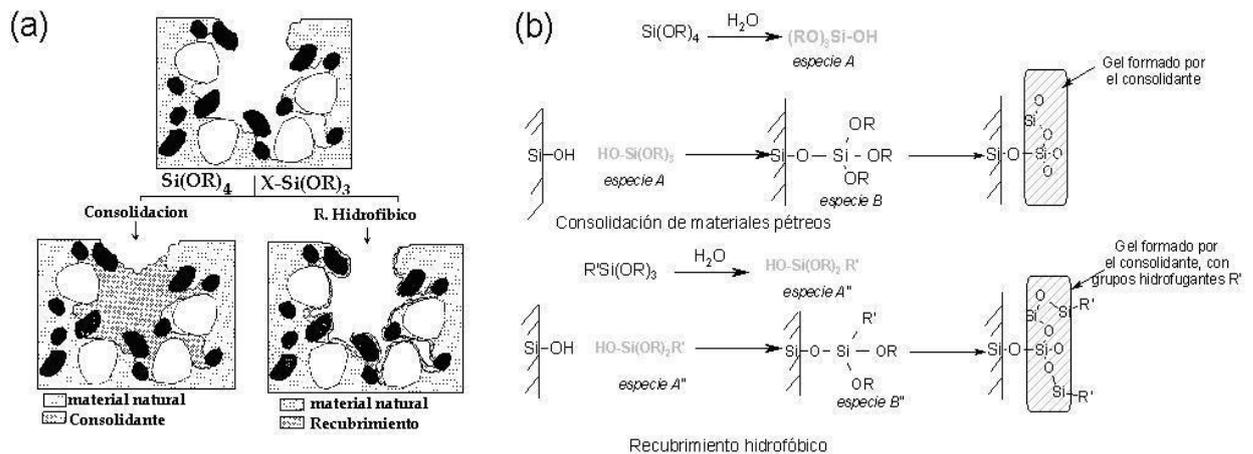


Figura 1. (a) Esquema descriptivo de la consolidación y recubrimiento hidrofóbico en materiales pétreos. (b) Interacción entre los alcóxidos de silicio y una superficie de sílice.

Sin embargo, los tratamientos basados en estos compuestos de silicio han mostrado en muchos casos no ser los más óptimos. La principal deficiencia que se ha observado en estos tratamientos es la formación de geles no porosos y altamente fracturados dentro del material pétreo.

En este proyecto se investigan nuevas alternativas innovadoras para la consolidación de materiales pétreos, basadas en la comprensión cada vez mayor de los procesos sol-gel que ocurre en el interior de la piedra. La propuesta que se ha realizado, ha sido la obtención de formulaciones base TEOS con aditivos como lo son la sílice coloidal y el polidimetilsiloxano silano terminado. De manera que el desarrollo de este trabajo de investigación se dividió en cuatro importantes aspectos:

1. Síntesis y caracterización de sílice coloidal.
2. Formulación de nuevos consolidantes base alcóxidos de silicio (TEOS) y aditivos (sílice coloidal y polidimetilsiloxano silanol terminado).
3. Estudio de la aplicación de las formulaciones en muestras de cantera rosa.
4. Estudio del proceso de consolidación empleando la química computacional.

Cada uno de estos aspectos, se han desarrollado en capítulos diferentes. Del capítulo 1 al 6 se trata todo lo que concierne a la búsqueda de nuevas formulaciones de consolidantes. El capítulo 1 aborda el estudio sobre las propiedades de los geles de TEOS sintetizados en diferentes tipos de disolventes (etanol como disolvente prótico,

una mezcla de metiletilcetona y acetona como disolvente apróticos y la mezcla de metiletilcetona y etanol). Estos geles de TEOS se obtuvieron usando condiciones similares de gelificación (tipo y concentración de catalizador), a las observadas en formulaciones de consolidantes comerciales. Entonces, los resultados mostrados en este capítulo nos permitieron estudiar las propiedades de geles de TEOS (porosidad y grado de condensación) que pueden ser comparados con los depositados por consolidantes comerciales. Además, se analizó el efecto que muestra el tipo de disolvente sobre dichas propiedades.

Debido a que las propiedades mostradas por los geles dependen de los mecanismos de gelificación y formación del gel. El capítulo 2 trata los resultados obtenidos del estudio de la gelificación del TEOS con DBTL. La gelación del alcóxido se investigó por reología observando los cambios de viscoelasticidad y determinando el valor del exponente de escalamiento ( $\Delta$ ) y la dimensión fractal ( $df$ ) cerca del punto de gelación.

Aunque, los resultados mostrados en el capítulo 1 y 2 han indicado que el tipo de disolvente utilizado en la polimerización del TEOS con DBTL puede modificar las propiedades de los geles, sin embargo, éstas no logran ser las más óptimas. Entonces, con el fin de obtener geles con mayor porosidad y sin fracturas, se ha propuesto la adición de sílice coloidal al TEOS. Para ello, se desarrolló una metodología para la obtención de sílice coloidal, la cual se explica en el capítulo 3. Dicha síntesis se basó en la modificación del método de Stöber. A estas partículas se les denominó como SiO<sub>2</sub>-ST, debido al método utilizado para su síntesis y fueron las utilizadas para la obtención de los compósitos de TEOS/sílice coloidal (SiO<sub>2</sub>-ST).

La formulación de TEOS/SiO<sub>2</sub>-ST es discutida en el capítulo 4. Se observó que la porosidad en los geles se incrementa de acuerdo con la concentración de SiO<sub>2</sub>-ST adicionada. A pesar de que la sílice coloidal mostró ser un buen aditivo para mejorar las propiedades de los geles de TEOS. La concentración que se requiere de esta en el gel para evitar las fracturas es muy alta, mayor del 30%. Por ello, con el fin de obtener geles monolíticos se estudiaron formulaciones de ORMOSILs de TEOS/polidimetilsiloxano silanol terminado (PDMS-OH). Dicha formulación se discute en el capítulo 5. Por último, el capítulo 6 trata los resultados de una formulación base TEOS con ambos

aditivos (sílice coloidal y PDMS-OH). Esta formulación se le llamó como formulación híbrida (TEOS/SiO<sub>2</sub>-ST/PDMS-OH).

El capítulo 7 presenta los resultados obtenidos al aplicar las diferentes formulaciones en probetas de cantera rosa, las cuales fueron muestras del material que se colocó como reposición durante los tratamientos de restauración realizados al Monumento a Sostenes Rocha ubicado en la Ciudad de Guanajuato, México. Las propiedades que se evaluaron fueron: los cambios en la porosidad accesible al agua, propiedades mecánicas como la dureza y la resistencia a la compresión. Además, se evaluó la resistencia a la cristalización de sales.

El capítulo 8 desarrolla lo concerniente al uso de la química computacional como herramienta para tratar de comprender mejor los mecanismos de consolidación que se han estudiado. Experimentalmente se observó un importante efecto del tipo de disolvente sobre las reacciones de policondensación del TEOS y como consecuencia en los tratamientos de consolidación que se realizan con este alcóxido de silicio. Se utilizó entonces la química computacional para estudiar el efecto que tiene el disolvente (etanol y la metiletilcetona) sobre los parámetros termodinámicos de las reacciones de condensación en alcóxidos de silicio y en la condensación de un alcóxido con un silanol de una superficie.

# CONTENIDO

Resumen del Trabajo

Objetivos Generales

Objetivos Específicos Índice

## INTRODUCCIÓN

- 1.1 Deterioro de materiales pétreos
  - 1.2 Métodos usados para la conservación y restauración de materiales pétreos  
Uso de los Alcóxidos de Silicio como Consolidantes de Piedra
  - 1.3 Eficiencia de los Alcóxidos de silicio como Agentes Consolidantes
  - 1.4 Modificaciones Propuestas a de Formulaciones base TEOS de Consolidantes
- Bibliografía

## Capítulo I

### Síntesis y Propiedades del TEOS catalizados por DBTL en diferentes disolventes

#### I.1 Antecedentes

- I.1.1 Proceso Sol-Gel del TEOS
- I.1.2 Proceso Sol-Gel de TEOS catalizado por DBTL
- I.1.3 Efecto del tipo de disolvente en los proceso de consolidación

#### I.2 Experimentación

- I.2.1 Preparación de los Xerogeles de TEOS catalizadas por DBTL
- I.2.2 Caracterización de las Propiedades de los Xerogeles de TEOS catalizadas por DBTL usando diferentes técnicas:
  - I.2.2.1 Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>
  - I.2.2.2 Análisis Térmico,
  - I.2.2.3 Espectroscopia de Infrarojo, I.2.2.3 RMN <sup>29</sup>Si MAS.
  - I.2.2.4 Microscopía de Fuerza Atómica

#### I.3 Discusión de Resultados

- I.3.1 .Porosidad Formada en los xerogeles de TEOS catalizados con DBTL.
- I.3.2 Estructura formada en los xerogeles de TEOS catalizada por DBTL  
Análisis por TGA/DTA TF-IR y RMN-MAS <sup>29</sup> Si

#### I.4 Conclusiones para: Síntesis y Propiedades del TEOS catalizados por DBTL en diferentes disolventes

#### I.5 Bibliografía

## Capítulo II

### Estudio de la gelación del TEOS Catalizado con DBTL en diferentes disolventes

#### II.1 Antecedentes

- II.1.1 Proceso de gelación
- II.1.2 Teorías propuestas para estudiar la gelación
  - II.1.2.1 Teoría clásica
  - II.1.2.2 Teoría de percolación
  - II.1.2.3 Modelo de fractales con la teoría de percolación

#### II.2 Experimentación

- II.2.1 Preparación de los Xerogeles de TEOS catalizadas por DBTL
- II.2.2 Mediciones por reología

#### II.3 Discusión de Resultados

- II.3.1 Determinación del punto de gelificación
- II.3.2 Estudio de la viscoelasticidad
- II.3.3 Conducta reológica durante la gelación

#### II.4 Conclusiones

#### II.5 Bibliografía

## Capítulo III

## SÍNTESIS DE SÍLICE COLOIDAL

### III.1 ANTECEDENTES

- III.1.1 Método de Stöber: Obtención de sílice coloidal
- III.1.2 Factores que afectan la formación de nanopartículas de sílice
- III.1.3 Mecanismo de Crecimiento de Partículas

### III.2 Experimentación

- III.2.1 Síntesis de la sílice coloidal
- III.2.2 Caracterización de la Sílice Coloidal por diferentes técnicas:
  - III.2.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido, III.2.2.2 Potencial-Z,
  - III.2.2.3 Determinación de propiedades texturales, III.2.2.4 Espectroscopia infrarrojo (IR-TF), III.2.2.5 RMN  $^{29}\text{Si}$  en Estado Sólido

### III.3 Discusión de Resultados

- III.3.1 Modificación del método de Stöber para la síntesis de la sílice coloidal
- III.3.2 Caracterización de la sílice coloidal
  - III.3.2.1 Estructura de la  $\text{SiO}_2\text{-ST}$ : Análisis por IR-TF y RMN de  $^{29}\text{Si}$  ( MAS y CP-MAS)
  - III.3.2.2 Análisis Textural de la sílice coloidal
  - III.3.2.3 Estudio de la morfología y tamaño de la sílice coloidal sintetizada por microscopía electrónica de barrido.
  - III.3.2.4 Determinación del potencial Z y tamaño de partícula para la sílice coloidal sintetizada.

### III.4 Conclusiones

### III.5 Bibliografía

## Capítulo IV

### Estudio de formulaciones de compositos TEOS/ $\text{SiO}_2\text{-ST}$

#### IV.1 Antecedentes

- IV.1.1 Uso de la sílice coloidal en la modificación de formulaciones de consolidantes para materiales pétreos.
- IV.1.2 Efecto de la sílice coloidal como consolidante para piedra

#### IV.2 Experimentación

- IV.2.1 Síntesis de compósitos TEOS/ $\text{SiO}_2\text{-ST}$
- IV.2.2 Caracterización de Compósitos TEOS/ $\text{SiO}_2\text{-ST}$
- IV.2.3 Estudio por Reología de los Compósitos TEOS/ $\text{SiO}_2\text{-ST}$

#### IV.3 Discusión de Resultados

- IV.3.1 Caracterización de la Porosidad de los Compósitos TEO/ $\text{SiO}_2\text{-ST}$
- IV.3.2 Estructura de los compósitos TEOS/ $\text{SiO}_2\text{-ST}$ : Análisis por TGA/DTA, IR-TF y MFA
- IV.3.3 Efecto de la  $\text{SiO}_2\text{-ST}$  en la polimerización de TEOS Usando DBTL como catalizador y diferentes disolventes.
- IV.3.4 Caracterización de composito TEOS/ $\text{SiO}_2\text{-ST}$  por reología

#### IV.4 Conclusiones

#### IV.5 Bibliografía

## Capítulo V

### Formulaciones de Ormosiles: TEOS/ PDMS-OH

#### V.1 Antecedentes

- V.1.1 Compuestos de Silicio orgánicamente modificados: ORMOSIL
- V.1.2 Propiedades de los ORMOSILes
- V.1.3 Uso de ORMOSIL como agente consolidante para piedra

#### V.2 Experimentación

- V.2.1 Síntesis de Ormosiles TEOS/PDMS-OH
- V.2.2 Caracterización de Ormosiles de TEOS/PDMS-OH
  - V.2.2.1 Determinación de la Porosidad, V.2.2.2 Análisis por RMN  $^{29}\text{Si}$  e IR-TF, V.2.2.3 Propiedades Mecánicas de los ORMOSIL ante Esfuerzos de Compresión

- V.3 Discusión de Resultados
  - V.3.1 Porosidad de Ormosiles TEOS/PDMS-OH
  - V.3.2 Incorporación del PDMS-OH en la estructura del ORMOSil:
    - Análisis por RMN  $^{29}\text{Si}$  MAS, IR-TF.
  - V.3.3 Comportamiento de ORMOSILES ante Esfuerzos de Compresión
- V.4 Conclusiones
- V.5 Bibliografía

## **Capítulo VI**

### **Formulaciones Híbridas TEOS/ $\text{SiO}_2$ -ST/PDMS-OH**

- VI.1 Antecedentes
  - VI.1.1 Propiedades de compositos (TEOS/ $\text{SiO}_2$ ) y ORMOSILes (TEOS/PDMS)
  - VI.1.2 Materiales Híbridos
- VI.2 Experimentación
  - VI.2.1 Síntesis del materiales híbrido (TEOS/ $\text{SiO}_2$ -ST/PDMS-OH)
  - VI.2.2 Caracterización del material híbrido (TEOS/ $\text{SiO}_2$ -ST/PDMS-OH) por Diferentes técnicas: VI.2.2.1 Propiedades Texturales, VI.2.2.2 Análisis de la Incorporación del PDMS en la fase Inorgánica por RMN-MAS  $^{29}\text{Si}$
- VI.3 Resultados y Discusión
  - VI.3.1 Propiedades de la fase sol y gel de los consolidante híbrido
  - VI.3.2 Propiedades texturales de híbridos TEOS/ $\text{SiO}_2$ -ST/PDMS-OH
  - VI.3.3 Incorporación del PDMS-OH en la estructura del TEOS/ $\text{SiO}_2$ -ST/PDMS-OH
- VI.4 Conclusiones
- VI.5 Bibliografía

## **Capítulo VII**

### **APLICACIÓN DE NUEVAS FORMULACIONES DE CONSOLIDANTES EN CANTERA ROSA**

- VII.1 ANTECEDENTES
  - VII.1.1 Deterioro de materiales pétreos
  - VII.1.2 Métodos usados para la conservación y restauración de materiales pétreos
- VII.2 Experimentación
  - VII.2.1 Formulaciones utilizadas para consolidar las muestras de cantera rosa
  - VII.2.2 Aplicación de las formulaciones en las probetas de cantera rosa
  - VII.2.3 Estudio de la eficiencia de las formulaciones aplicadas en cantera rosa
- VII.3 Discusión de Resultados
  - VII.3.1 Análisis por DRX de la cantera rosa utilizada
  - VII.3.2 Propiedades de la fase sol y gel de las formulaciones seleccionadas para la consolidación de la cantera rosa.
  - VII.3.3 Eficiencia de las formulaciones como consolidantes
    - VII.3.3.1 Cantidad de consolidante absorbido y depositado en las muestras
    - VII.3.3.2 Cambios de la Porosidad en las Muestras Tratadas
    - VII.3.3.4 Cambios de Dureza en las Muestras Consolidadas
    - VII.3.3.5 Resistencia a la Cristalización de Sales de las Muestras Consolidadas.
- VII.4 Conclusiones
- VII.4 Conclusiones

## **Capítulo VIII**

### **Uso de la Química Computacional como Herramienta para Entender el Proceso de Consolidación**

- VIII.1 Antecedentes
  - VIII.1.1 Química computacional
  - VIII.1.2 Uso de la química computacional para estudiar superficies de sílice
  - VIII.1.3 Problemática del proceso de consolidación con TEOS elegida para estudiar con química computacional
  - VIII.1.4 Modelos utilizados para estudiar el efecto del disolvente en cálculos

realizados en Gaussian.

## VIII.2 Metodología Computacional

VIII.2.1 Efecto del Disolvente en la formación del enlace siloxano

VIII.2.2 Efecto del Disolvente en la formación del enlace siloxano entre una superficie y un alcóxido de silicio

## VIII.3 Discusión de Resultados

VIII.3.1 Efecto del Disolvente en la formación del enlace siloxano: Método de Onsager

VIII.3.2 Efecto del disolvente sobre los parámetros geométricos de las estructuras calculadas

VIII.3.3 Efecto del Disolvente en la formación del enlace siloxano entre una superficie y un alcóxido de silicio

VIII.3.3.1 Obtención de modelos que simulen la superficie de una sílice

VIII.3.3.2 Validación de los modelos abiertos MA1 y MA2

VIII.3.3.3 Interacción del silanol con los modelos MA1 y MA2

VIII.3.3.4 Validación del modelo cerrado MC1

VIII.3.3.5 Interacción del silanol con el modelo MC1

VIII.3.4 Uso del modelo de Tomasi para determinar el efecto del disolvente sobre los parámetros geométricos del silanol.

VIII.4 Conclusiones para: Uso de la Química Computacional para entender el proceso de Consolidación

VIII.5 Bibliografía

Conclusiones generales del trabajo

## INTRODUCCIÓN

### 1.1 Deterioro de materiales pétreos

Los materiales pétreos empleados en la construcción de monumentos y edificios tienden a degradarse debido a diferentes factores, los principales son: La cristalización de sales, la dilución acuosa, el crecimiento de microorganismos, el contacto humano, los defectos del material original, entre otros. Todos en conjunto ocasionan la pérdida en la cohesión de los componentes, originando el deterioro del material [1,2]. La Figura 1 muestra dos fotografías de monumentos históricos con deterioro ocasionado por algunos de los factores antes citados [3,4].

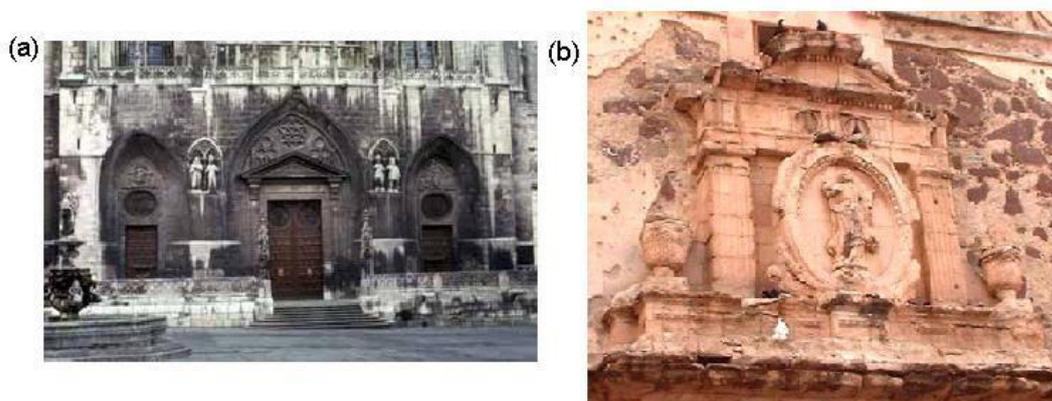


Figura 1. Ejemplos de Piedra deteriorada debido a diferentes factores (a) Fachada de Santa María de la Catedral de Burgos [3] (b) Puerta principal de la Alhóndiga de Granaditas en la Ciudad de Guanajuato-México [4].

A continuación se hace una revisión general de algunos de estos factores y su contribución en los procesos de deterioro en el material pétreo:

**1.- Cristalización de sales.** La cristalización de sales dentro de los poros de piedras puede generar tensiones lo suficientemente grandes para causar el agrietamiento de la piedra [6]. Las sales se disuelven en agua y ésta se transporta por capilaridad dentro de la estructura del material. Con el tiempo el agua se evapora dejando depositados los cristales de las sales solubles. La Figura 2a muestra una pieza compuesta por ladrillo y mortero después de estar en contacto por 11 días con una solución de sulfato de sodio (172 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  por 1Lt de agua) [7]. Se observa el depósito de grandes cristales de la sal ocasionando fisuras internas en el material. Además, la presencia de otros materiales de construcción como los metales pueden aportar productos nocivos (sales solubles,

óxidos de hierro, etc.), las sales se transportan a través de los poros del material ocasionando éste tipo de deterioro (Figura 2b) [5].

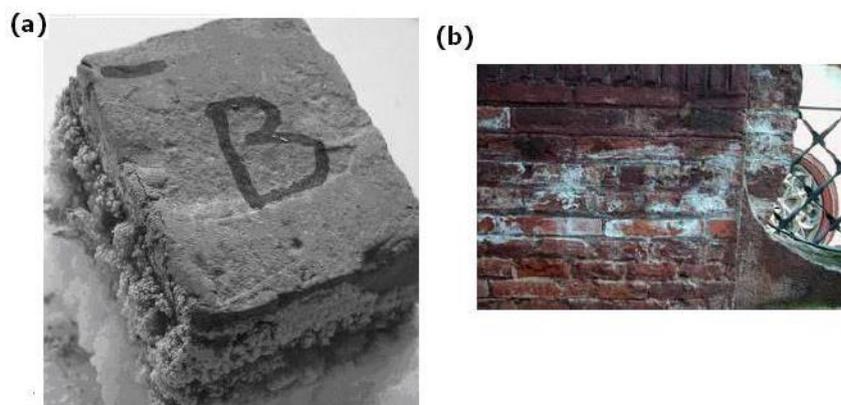
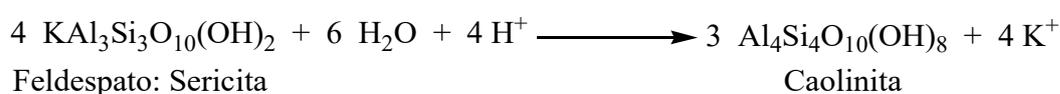


Figura 2. Deterioro de la piedra por cristalización de sales (a) Probeta sujeta a ensayos de eflorescencia de cristalización de sulfatos [7] (b) Ladrillos después de un periodo de lluvias en el Palau de la música en Barcelona [5].

Las sales que se depositan en los poros pueden superar el módulo de ruptura del material y fragmentarlo. [1]. En general, el daño por la cristalización de sales solubles, como el cloruro de sodio y sulfato de sodio, normalmente se manifiesta fragmentando prácticamente todo el material de construcción. En adición a lo anterior, se observa la pérdida de relieves de superficies labradas como pueden ser las esculturas.

Las principales fuentes de sales en los ambientes urbanos son el resultado de reacciones que ocurren entre los contaminantes atmosféricos y la piedra. Por ejemplo, la piedra caliza puede reaccionar con el dióxido de azufre para producir el sulfato de calcio. Otras fuentes de sales incluyen las sales aerotransportadas, el rocío del mar, etc.

**2. Disolución acuosa.-** Por la acción del agua se pueden presentar distintas reacciones en el material: Hidratación, hidrólisis, disolución, oxidación, carbonatación, sulfatación, intercambio iónico, etc. Dependiendo de la composición del material, se presenta un tipo de reacción u otro. Por ejemplo, los feldespatos se descomponen por una reacción muy compleja de hidrólisis a minerales arcillosos. A este proceso se le conoce como caolinización, el cual se representa en el Esquema 1 [8].



Esquema 1. Caolinización de Feldespatos

Por otra parte, los carbonatos mayoritariamente se disuelven en medios ácidos, mientras que los minerales de hierro tienden a oxidarse. Además, las sales solubles se hidratan y las arcillas se transforman por intercambios iónicos. Todas estas reacciones tienen lugar en medio acuoso y en ellas influye la composición, la temperatura del agua y la superficie específica del material sobre la que se desarrollan estos procesos.

La consecuencia final del deterioro es un cambio en el aspecto y en la naturaleza de los materiales y, por tanto, en sus propiedades y comportamientos. El grado de modificación que sufren los materiales deteriorados varía de forma gradual desde la superficie expuesta hacia su interior.

**3 Daño por cambios térmicos.-** En este caso, se ocasionan fracturas en la roca sin que exista cambios en la composición química y mineralógica del material. Se presentan diferentes esfuerzos que son los responsables de este tipo de deterioro o daño. Unos de ellos son los esfuerzos debido a la dilatación de los minerales ocasionados por cambios drásticos de temperatura. Además, existen esfuerzos ocasionados por ciclos de congelamiento y evaporación del agua existente dentro de los poros del material [8]. La Figura 3 muestra dos ejemplos de materiales con fracturas debido a modificaciones térmicas en la roca [9]



Figura 3. Deterioro de materiales pétreos debido a cambios climáticos [9].

**4.- Crecimiento de microorganismos.-** Los daños en piedra debido a una gran variedad de microorganismos han sido bien estudiados [10,11]. La acción de los organismos sobre los monumentos puede ser muy variada e incluye desde fenómenos puramente físicos, como la acción de las raíces de plantas, que pueden introducirse por las grietas o por las juntas de las edificaciones. La Figura 4a muestra el crecimiento de vegetación en

un muro. El crecimiento de estas plantas y sus raíces causan procesos mecánicos que dañan al material pétreo (presión de las raíces) [4]. Sin embargo, la presencia de microorganismos (hongos, bacterias) ocasiona daño más destructivo en el material pétreo. Estos organismos se pueden identificar de forma muy general en el material como una capa negra delgada o patina sobre la superficie (Figura 4b).



Figura 4. Deterioro de piedra por crecimiento de microorganismos (a) Crecimiento de musgo y vegetación en la iglesia de Santa María de Briviesca (Burgos) [4] (b) Deterioro de la fachada de Santa María en la Catedral de Burgos [4] (c) Deterioro por microorganismos de los Leones en la Alhambra [9]

Algunos tipos de bacterias, hongos, algas, y líquenes producen ácidos y otros compuestos químicos que pueden atacar a carbonatos y silicatos [9]. Además, algunas bacterias utilizan materiales inorgánicos (silicatos) como nutrientes, los metabolizan y los alteran [12]. Un caso muy particular es el deterioro de los leones en el patio de Nazarí de la Alambra, los cuales presentan daños importantes debido a bacterias, hongos y algas, que provocaron deterioro en la piedra y que llegaron a convertirla con el tiempo en arena (Figura 4c) [13]

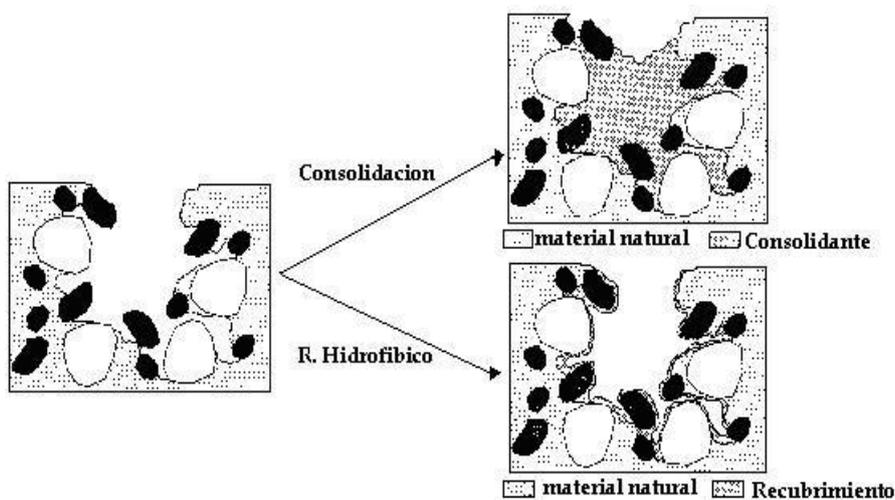
**5.- Factores Antropogénicos.-** La acción del hombre tiene un importante efecto en el deterioro de edificios monumentales. Este contribuye de manera indirecta con conflictos bélicos (impactos, incendios, etc.), con intervenciones incorrectas resultado de procesos de restauración y/o conservación. Con frecuencia, las piedras son dañadas por las personas, por ejemplo el graffiti se ha vuelto un problema de mantenimiento importante [1].

## 1.2 Métodos usados para la conservación y restauración de materiales pétreos

Con el fin de conservar la memoria histórica representada por Monumentos que forman parte del Patrimonio Histórico y Cultural intangible de la Humanidad, se han propuestos procesos de conservación entre los cuales se encuentra la consolidación y la

hidrofugación. De acuerdo al tipo de deterioro y la acción que tenga la piedra en el edificio se debe seleccionar uno u otro tratamiento.

Los procesos de consolidación tienen como objetivo la restauración de las propiedades físicas y químicas perdidas en la piedra, tales como la cohesión entre los componentes y la resistencia mecánica[2]. Generalmente se considera que los consolidantes para piedra deben penetrar profundamente en el material, ya que su objetivo es restablecer la cohesión entre las partículas de la piedra deteriorada [2,3]. Lo anterior se logra al formarse dentro del material una nueva matriz de cementante, como se ejemplifica en el Esquema 2a. Por otra parte, los tratamientos de hidrofugación (Esquema 2b) pretenden formar una capa protectora que evite el deterioro del material debido al daño ocasionado por la dilución acuosa.



Esquema 2. Esquema de los procesos de Restauración: consolidación e hidrofugación

Los tipos de consolidantes que se han ido utilizando a lo largo de la historia de la conservación de piedra se pueden dividir en tres grupos: Consolidantes inorgánicos, polímeros orgánicos sintéticos, y consolidantes base alcóxidos de silicio. Sin embargo, sea cual sea la sustancia aplicada como consolidante, ésta debe cumplir con ciertas características tales como [4,14]:

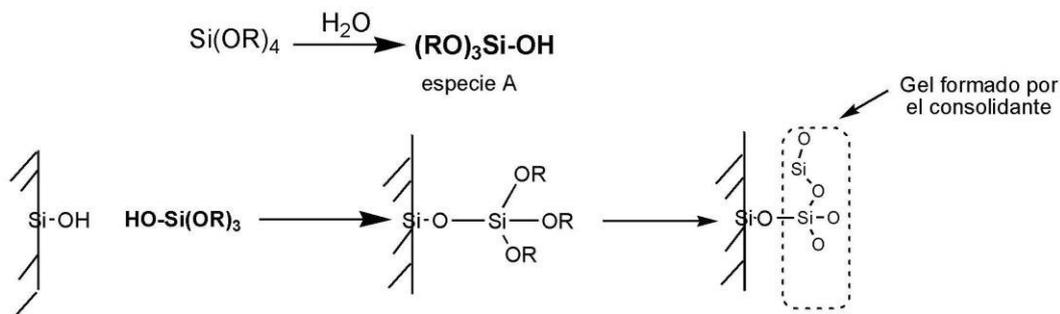
- 1.- Ser compatible con el tipo de piedra.
- 2.- Tener buena adhesión.
- 3.- Tener baja viscosidad, para permitir su fácil penetración en la roca.

- 4.- No cerrar los poros o reducir de forma significativa la permeabilidad al vapor de agua en la roca.
- 5.- No causar cambios físicos en el material que alteren su coloración, rugosidad, etc.
- 6.- No generar productos secundarios que sean nocivos para la piedra.
- 7.- No producir sub-productos que impacten al ambiente, como por ejemplo lo son los compuestos orgánicos volátiles (VOL'S, por sus siglas en inglés).

### 1.3 Uso de los Alcóxidos de Silicio como Consolidantes de Piedra

Desde 1924 A.P. Laurie [15] propuso el empleo del tetraetóxisilano (TEOS) como agente consolidante de piedra. Su uso se basa en el principio de que el alcóxido de silicio, mediante un proceso sol-gel, forma una red polimérica de sílice. El alcóxido de silicio se aplica en la roca como un sol y dentro del material polimeriza formando un gel de sílice que funcionará como una nueva matriz de cementante.

En el Esquema 3, se explica como idealmente se llevaría a cabo el proceso de consolidación en un material pétreo usando este tipo de compuestos. En primer lugar, el alcóxido debe ser hidrolizado (especie A) para que posteriormente se puedan llevar a cabo la condensación con grupos silanoles presentes en la superficie del material a ser tratado. Estas reacciones se realizan de manera consecutiva hasta formar la red polimérica de sílice.



Esquema 3. Procesos de consolidación de una piedra con alcóxidos de silicio

El alcóxido de silicio más utilizado como consolidante ha sido el tetraetóxisilano, TEOS. El TEOS monomérico tiene una viscosidad baja (0.718 mPa's @ 25°C) [2], lo que facilita su penetración a través de los poros del material pétreo. En adición, el producto formado en su polimerización total es sílice, que se encuentra en ciertos casos como un componente de la misma roca tratada, ya sea en forma de feldespato o bien como

cuarzo. Lo anterior incrementa la compatibilidad de los alcóxidos con el material tratado. Sin embargo, la sílice que se deposita es amorfa.

Otra ventaja que presentan los alcóxidos como base de agentes consolidantes es que, su transformación a sílice es mediante un proceso sol-gel, donde, los subproductos generados son alcohol y agua. Los que con el tiempo se evaporan y se eliminan sin ocasionar ningún daño al material, aunque con cierta restricción ambiental. Debido a estas propiedades, los alcóxidos de silicio figuran hasta la fecha como la base de los mejores agentes consolidantes. Por lo tanto, muchas formulaciones comerciales que en la actualidad se aplican contienen como principal componente al tetraetoxisilano, TEOS. El TEOS se encuentra pre-hidrolizado conteniendo especies tales como: dímeros, trímeros y cíclicos derivados del monómero. Etanol, acetona, metiletilcetona (MEK), tolueno, xileno entre otros son utilizados como co-solventes [2]. Uno de los aspectos recientes a mejorar, en las formulaciones de consolidantes, es la drástica disminución del disolvente, regulados estos de acuerdo al impacto que puedan tener su evaporación en el medio ambiente [16].

Debido a que las reacciones sol-gel de los alcóxido de silicio son muy lentas, en las formulaciones comerciales se utiliza un compuesto organometálico de estaño, el di-n-butildilaurato de estaño (DBTL) como catalizador de policondensación [2], el cual actúa como un catalizador neutro. Este compuesto es muy utilizado en los procesos de vulcanización a temperatura ambiente (RTV, por sus siglas en inglés) de polisiloxanos y muchos otros polímeros orgánicos [17]. En este proceso, el DBTL se ha empleado para promover reacciones de entrecruzamiento entre el polidimetilsiloxano y el TEOS mediante reacciones de condensación [18,19]. Sin embargo, su uso en la síntesis de materiales vía sol-gel parece limitarse a las formulaciones de consolidantes para piedra.

#### **1.4 Eficiencia de los Alcóxidos de silicio como Agentes Consolidantes**

La eficiencia de los alcóxidos de silicio como agentes consolidantes depende de las propiedades que presenten las soluciones sol y las que se generen en la fase gel. Con lo que respecta a la fase sol, las soluciones de TEOS presentan buenas propiedades ya que éstas son soluciones con baja viscosidad. Sin embargo, las propiedades de los geles

depositados han mostrado tener varios problemas, ya que con frecuencia se observa el depósito de geles altamente fracturados dentro de la roca [20-23].

La Figura 5a, muestra una microscopia electrónica de barrido (SEM, *Scanning Electronic Microscopy*) de un gel de TEOS depositado en una muestra de cantera rosa proveniente de la Basílica Colegiata de Nuestra Señora de Guanajuato. En ella se observa claramente las fracturas formadas en el gel [12]. Además, estos geles son materiales no-porosos que cambian drásticamente la porosidad de la roca tratada en las zonas donde se encuentra depositado el consolidante. La permeabilidad y el transporte de humedad dentro de la roca, son las principales propiedades que se ven afectadas por estos tratamientos deficientes.

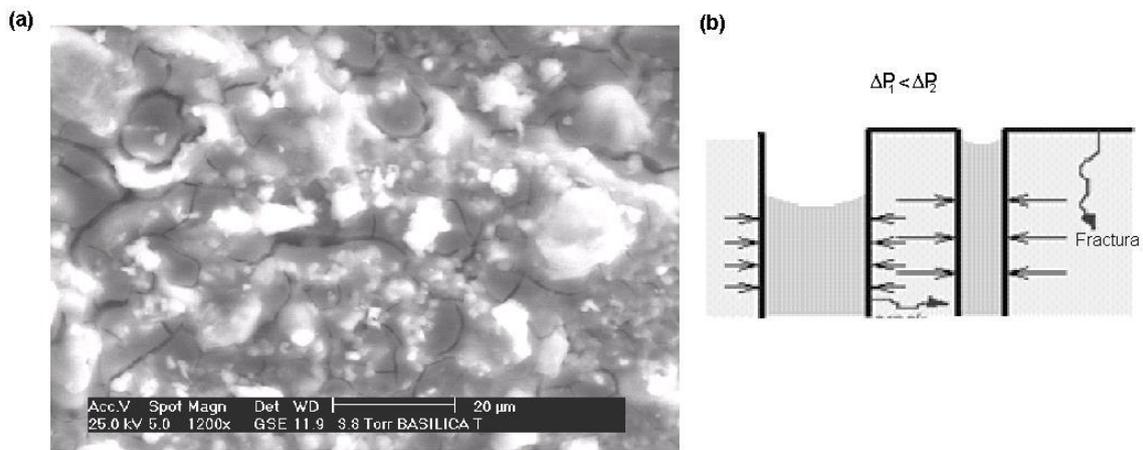


Figura 5. a) SEM para un gel de TEOS altamente fracturado depositado en una cantera rosa [12]. b) Esquema de secado y generación de presión capilar en los poros de un gel.

Las fracturas se deben a que el gel tiene atrapado dentro de su estructura algo de disolvente (alcohol). Este disolvente se evapora generando una presión negativa ó presión capilar ( $P_c$ ), que es el resultado de la formación de un menisco líquido-vapor en la interfase del sólido [24]. Como lo muestra la Figura 6b, los poros formados en el gel son de diferente tamaño por lo que las magnitudes de estas presiones generadas son diferentes. La magnitud de la  $P_c$  para poros cilíndricos se puede calcular de acuerdo con la ecuación de Young-Laplace (Ecuación 1).

$$P_c = \frac{2\gamma_{LS} \cos\theta}{r_p} \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde  $\gamma_{LS}$  es la tensión superficial sólido-líquido,  $\theta$  es el ángulo de contacto y  $r_p$  el radio de poro [24,25]. Sin embargo, las fracturas en los geles no son el resultado de las

altas  $P_c$  que se generan, las cuales puede llegar a alcanzar valores hasta de 100 MPa cuando los poros del gel son microporos ( $d_p < 2\text{nm}$ ) [2]. Las fracturas se deben a la diferencia de presiones capilares que se generan durante la evaporación del disolvente. Además, el gel también debe soportar otra presión, que es la sinéresis, la cual es responsable del encogimiento del gel.

Durante la sinéresis (encogimiento del gel) se llevan a cabo reacciones de condensación entre los grupos silanoles o alcoxi sin condensar que quedan en la estructura del gel húmedo (Figura 6). Si los poros formados en el material son casi uniformes, puede ser que no se observe la formación de fracturas. Sin embargo, sí se encogerá el gel debido a la sinéresis.

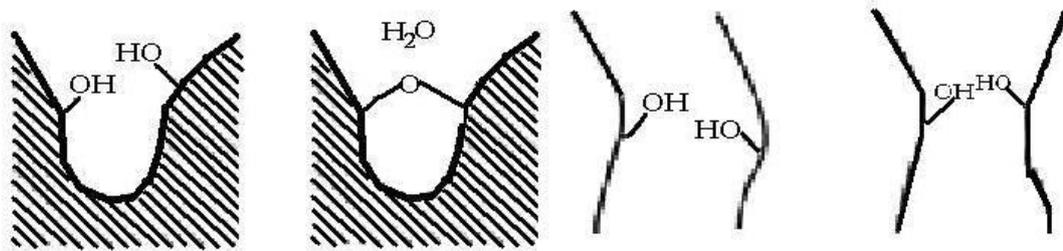


Figura 6. Proceso de Sinéresis de Gel. Condensación de Si-OH o bien la deformación de la red [24]

### 1.5 Modificaciones Propuestas a de Formulaciones base TEOS de Consolidantes

Las propiedades que se han considerado que deban ser optimizadas en los geles de TEOS obtenidos a partir de formulaciones de consolidantes son: La porosidad y el grado de condensación. Se ha sugerido la formación de redes de sílice meso-porosas con tamaño de poros muy similar que permitan la formación de  $P_c$  de menor magnitud, además de que casi se anularía la diferencia de presión capilar. Entonces, se puede sugerir que un control en la porosidad de los geles de TEOS podría evitar la formación de fracturas. Por otro lado, alto grado de condensación en los geles de TEOS implica una concentración de grupos Si-OR y Si-OH menor, lo cual evitaría la sinéresis.

Con el fin de optimizar y mejorar las propiedades de los geles de TEOS, Scherer propuso la síntesis de compositos inorgánicos, los cuales son obtenidos a partir de la adición de diferentes partículas coloidales de óxidos ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ) a consolidantes base TEOS [26,27]. A estas partículas coloidales, las denominó como *Partículas*

*Modificadoras de Consolidantes* (PMC). Estos estudios reportan que la adición de las PMC al TEOS no cambia significativamente la viscosidad de la solución sol, ya que esta se encuentran entre 2-3 mPa·s. Sin embargo, se ha observado una disminución en el encogimiento y fracturas del gel, ya que se incrementa el módulo elástico del gel. Lo anterior implica una modificación favorable en las propiedades del gel. Además, decrece el coeficiente de expansión térmico de los geles de TEOS a valores más cercanos a los mostrados por materiales pétreos (piedra arenisca) [28]. Scherer fue el primer investigador que propuso el uso de composites de TEOS/partículas coloidales como consolidantes para piedra.

Por otro lado, Mosquera [29,30] estudió el efecto de la adición de nanopartículas de sílice (aerosil-50, AOX-50) a los geles de TEOS. Los resultados de su investigación indican que las partículas de aerosil permiten incrementar el tamaño de los poros en el gel formando mesoporos que generan presiones capilares menores y con ello se evitan las fracturas en el material. Más recientemente, este mismo grupo de investigación propuso la síntesis de geles de TEOS con porosidad controlada [31,32], usando las metodologías para la obtención de materiales mesoporosos ordenados como los son la MCM-41 [33-35]. En este caso se adiciona un controlador del tamaño de poros, que por lo general es una amina. El surfactante utilizado en la síntesis de estos materiales es la n-octilamina, que es un surfactante neutro reportado por Pinnavia en la síntesis de híbridos mesoporosos ordenados [35]. Esta amina actúa como un diseñador de poros sin carga, por lo que su interacción con la superficie de la sílice no es fuerte. Básicamente, se dan interacciones a través de enlaces de hidrógeno, lo que permite una fácil eliminación de la amina, por ejemplo, mediante extracción con etanol.

La Figura 7 compara geles de TEOS obtenidos con y sin surfactante [32]. La n-octilamina controla la porosidad en el gel evitando las fracturas sin evitar el encogimiento del gel (Figura 8a), ni lograr la obtención de materiales ordenados como lo demuestra la difracción de rayos X en polvo de estos geles (Figura 8b). Estos materiales se sintetizaron con HCl como catalizador. El uso de estas formulaciones como consolidante de piedra considera que la amina se elimina en la etapa de secado por simple evaporación. Esta amina tiene peso molecular de 129.25 g/mol y punto de ebullición de 75-77°C.

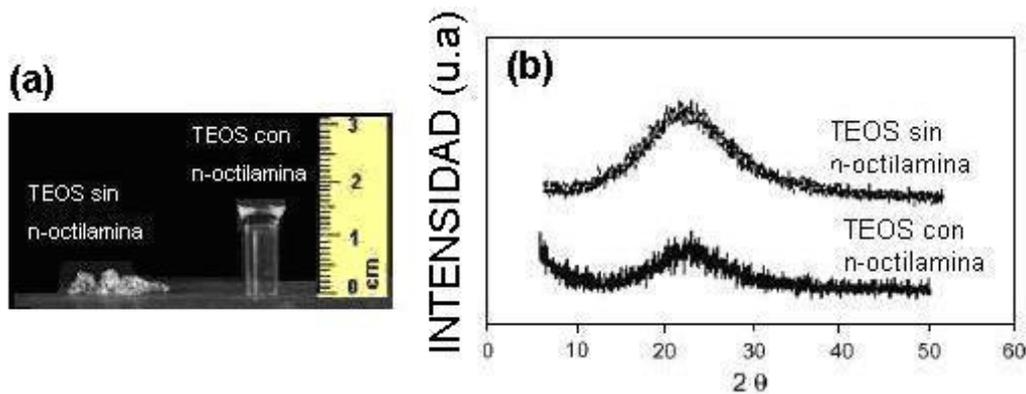


Figura 7. (a)Gel TEOS sintetizados con y sin surfactante (b) DRX para los gels de TEOS sintetizados con y sin amina [32]

Sin embargo, los poros en el material no son generados por una molécula de amina sino por las micelas formadas, que interaccionan con la superficie del gel de sílice. Las micelas son formadas por un número determinado de moléculas de surfactante. De acuerdo a ello, es de suponerse que su completa eliminación en una piedra o cantería no es posible. Además, en tratamientos de materiales deteriorados no es muy usual el uso de HCl como catalizador, ya que este actuaría como un agente corrosivo en el material pétreo.

Por otro lado, otro grupo de materiales propuestos como posibles consolidantes de piedra son los ORMOSILES. En 1991 Weendler [36] propone la adición de siloxanos lineales (polidimetilsiloxano silanol terminado, PDMS-OH) al TEOS para obtener silicatos elásticos que se puedan utilizar como consolidantes para piedra. Las piedras tratadas con estas formulaciones mostraron un aumento considerablemente en su resistencia a esfuerzos de compresión.

Más recientemente, con el fin de evitar las fracturas en los gels a través de la formación de gels de TEOS elásticos, Cardino y colaboradores [37] propusieron el uso de diferentes silanos modificados con grupos epóxido y amino que pueden polimerizar dentro de los materiales pétreos formando una red modificada del siloxano. Esta red contiene cadenas pequeñas de polímero unidas al fragmento inorgánico que mejoran la elasticidad del material.

Por lo antes expuesto, hasta ahora se han reportado tres tipos de materiales base TEOS con aditivos que pueden ser utilizados como consolidantes de piedra:

- 1) Los compósitos inorgánicos de TEOS con aerosil [29,30] ó partículas coloidales de diferentes óxidos [26-28].
- 2) TEOS elastificado como ORMOSiLes de TEOS con PDMS-OH [36] o bien el uso de polímeros tipo epoxy-silanos [37].
- 3) Formulaciones de TEOS sintetizados con surfactantes que controlen la porosidad, TEOS/n-octilamina [32] o bien TEOS/PDMS-OH/n-octilamina [31].

En este proyecto se han investigado varias rutas para la optimización de la fase gel del TEOS (porosidad, contenido de sílice), con el fin de mejorar las formulaciones de consolidantes para piedra. Los estudios realizados fueron:

1. Estudio de formulación base TEOS polimerizadas con DBTL en diferentes disolventes. Esta formulación se estudio con el fin de conocer las propiedades que el DBTL genera en los geles de TEOS, así como el efecto del disolvente sobre éstas.
2. Estudio de formulaciones de compositos TEOS/sílice coloidal. Esta formulación se muestra como una alternativa para mejorar la porosidad en los geles de TEOS. En este caso, la sílice coloidal que se incorpora a la formulación, fue sintetizada a partir del TEOS en el laboratorio por la modificación del método de Stöber.
3. Estudio de formulación tipo ORMOSILes TEOS/PDMS-OH. Esta formulación permite la síntesis de geles elásticos que soportan con mayor facilidad las presiones capilares generadas en la etapa de secado.
4. Estudio de formulaciones híbridas TEOS/SiO<sub>2</sub>-ST/PDMS-OH. Esta formulación contiene tanto sílice coloidal como polidimetilsiloxano silanol terminado. En este caso se busca mejora la elasticidad y la porosidad en los geles de TEOS.

Cada una de las formulaciones aquí estudiadas se ha revisado en una sección aparte, desarrollando cada una como un tema por separado. Dependiendo del caso, se recurrió al estudio de la reología de los soles formulados. Este estudio se realizó con el fin de conocer mejor el proceso de gelación y formación del gel, y así entender mejor las propiedades que estos materiales presentan.

Una vez estudiadas las formulaciones anteriormente mencionadas, se seleccionó aquella que mostró mejores propiedades en los geles (porosidad y elasticidad). Posteriormente, fueron aplicadas en muestras reales de cantera rosa de monumentos de la Ciudad de Guanajuato y se evaluó su desempeño como consolidante.

A partir de los estudios anteriores, se observó que el tipo de disolvente utilizado en las formulaciones estudiadas puede ser una variable capaz de cambiar las propiedades de los geles de TEOS como lo son la porosidad y el grado de condensación, y con ello modificar la interacción entre el consolidante y la piedra tratada. Con el fin de entender mejor estos resultados observados, se propuso realizar un modelaje molecular asistido por computadora afín de aportar un mejor conocimiento acerca del efecto que tiene el tipo de disolvente sobre los procesos de consolidación.

## **Bibliografía**

- 1) J.R. Clifton, J.C. Geoffrey, **Stone-Consolidating Materials: A Status Report**, Conservation of Historic Stone Buildings and Monuments, National Academy Press. Technical Note (1982)
- 2) G. Wheeler, **Alkoxysilanes and the Consolidation of Stone**. The Getty Conservation Institute, Los Angeles CA, USA (2005)
- 3) C.A. Price, **Stone conservation: A overview of current research**, The Getti conservation institute Santa Monica CA, USA (1996)
- 4) G. Torraca, **Porous building materials: Materials science for architectural conservation**, ICCROM, 3<sup>ra</sup> Ed. Italia (1988)
- 5) F.J. Alonso, R.M. Eibert, J. Ordaz, et.al. **Análisis del deterioro en los materiales pétreos**, *RECOPAR* (2006) 3, 23-32
- 6) A.E. Charola, **Salts in the deterioration of porous materials: An overview**, *JAIC* (2000) 39, 327-343.
- 7) G. Cultrone, E.S. Pardo, **Deterioro en Muros de Edificios Ocasionado por Eflorescencias Salinas**, *Revista de la sociedad española de mineralogía* (2008) 9, 75-76.
- 8) R. Zárraga, J.A. Cervantes, D.E. Álvarez, V. Reyes-Zamudio, C. Salazar-Hernández, **La investigación científica en la conservación de monumentos de cantera**, *Acta Universitaria* (2006) 16 (2), 38-50.
- 9) J. Jiménez-Millán, **Aplicaciones de las técnicas de caracterización de materiales geológicos. Estudio y conservación del patrimonio monumental**. Tesis Doctoral. Departamento de Geología, Universidad de Jaén (2000)
- 10) T.H. Warscheid, J. Braams, **Biodeterioration of stone: a review**, *International Biodeterioration & Biodegradation* (2000)46, 343-368
- 11) H.A. Videla, P.S. Guiamet, S.G. Gómez, **Biodeterioro de materiales estructurales de sitios arqueológicos de la civilización maya**, *Revista del Museo de La Plata* (2003) 44, 1-11.
- 12) V. Reyes-Zamudio, **Evaluación a Corto y Largo plazo del proceso de Consolidación en Cantera Rosa**, Tesis Doctoral en proceso, Universidad de Guanajuato, México (2009)

- 13) J.E Gómez, **Devoradores de Piedra: El efecto de hongos y bacterias provoca daños irreparables en esculturas y espacios monumentales de todo el mundo**, diario IDEAL (2008)
- 14) <http://www.restauro lidsuministros.com/page7.html>
- 15) A.P. Laurie, **Preservation of Stone**, U.S Patent, No. 1561988 (1924)
- 16) <http://www.epa.gov/EPA-TRI/1998/May/Day-30/tri8208.htm>
- 17) W. Noll, **Chemistry and Technology of Silicones**. Academic Press, New York (1968)
- 18) F.W. Van der Weij, **The action of tin compounds in condensation type RTV silicon rubbers**, *Macromol Chem* (1980) 181, 2541-2548.
- 19) J. Bruss, P. Kotlík, J. Karhan, **Study of polycondensation of tetraethoxysilane catalyzed with dibutylbis[1-Oxo(docecyl)Oxy]stannane using <sup>1</sup>H NMR and <sup>29</sup>Si NMR spectrometry and quasi elastic light scattering**, *Collect. Czech. Chem. Commun.* (1997) 62, 442-456.
- 20) R. Zarraga, D.E. Alvarez-Gasca, J. Cervantes, **Solvent effect on TEOS film formation in the sandstone consolidation process**, *Silicon Chemistry* (2002) 1, 397-402.
- 21) J. Brus, P. Kotlík, **Cracking of organosilicone stone consolidants in gel form**, *Studies in Conservation* (1996) 41, 55-59.
- 22) M.J. Mosquera, J. Pozo, L. Esquivias, **Stress During Drying of Two Stone Consolidants Applied in Monumental Conservation**, *J. Sol-Gel. Scie. Techn* (2003) 26, 1227-1231.
- 23) G. W. Scherer, **Stress Development Drying of Conservare OH**, 4<sup>th</sup> International Symposium of Conservation of Monuments in the Mediterranean. Ed. A. Moropoulou, F. Zezza, E. Kollias, I. Papachristodoulou (1997) 3, 355-362
- 24) J.Brinker, G.W. Scherer, **Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing**, Academic Press INC, San Diego CA, USA (1990)
- 25) G.W. Scherer, **Crack-tip stress in gels**, *J. -Non-Cryst. Sold.* (1992) 144, 210-216.
- 26) MR. Escalante, J. Valenza, GW.Scherer, **Compatible consolidants from particle-modified gels**, *Proceedings from 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Venice (2000)

- 27) E. Aggelakopoulou, P. Charles, ME. Acerra, A.I. Garcia, R.J. Flatt, G.W. Scherer. **Rheology optimization of particles modified consolidants**, *Mat. Res. Soc. Symp. proc.* (2002) 712, 261-266.
- 28) C. Miliani, ML. Velo-Simpson, GW. Scherer, **Particle-modified consolidants: A study on the effect of particles on sol-gel properties and consolidation effectiveness**, *J. of Cultural Heritage* (2007) 8,1-6.
- 29) MJ. Mosquera, M. Bejarano, N. de la Rosa-Fox, L. Esquivias. **Producing crack-free colloidal-polymer hybrid gels by tailoring porosity**, *Langmuir* (2003) 19, 951-957.
- 30) M.J. Mosquera, D.M. De los Santos, A. Montes, **Producing new stone consolidants for the conservation of monumental stones**. *Proceedings of Materials Research Society Symposium* (2005) 852, 81-83.
- 31) MJ. Mosquera, DM. de los Santos, L. Valdez-Castro, L. Esquivias, **New route for producing crack-free xerogels: Obtaining uniform pore size**, *J. Non. Crist. Solid* (2008) 354, 645-650
- 32) MJ. Mosquera, DM. de los Santos, A. Montes, L. Valdez-Castro, **New Nanomaterials for Consolidating Stone**, *Langmuir* (2008) 24, 2772-2778.
- 33) T.J. Barton, L.M. Bull, W.G. Klemperer, D.A. Loy, B. McEnaney, M. Misono, P.A. Monson, A.G. Pez, G.W. Scherer, J.C. Vartuli, O.M. Yaghi **Tailored porous materials**, *Chem. Mater* (1999) 11 2633-2656.
- 34) S. Muto, H. Imai, **Relationship between mesostructures and pH conditions for the formation of silica-cationic surfactant complex**, *Microporous and Mesoporous materials* (2006) 95, 200-205.
- 35) L. Mercier and T.J. Pinnavaia, **Direct synthesis of hybrid organic-inorganic nanoporous silica by a neutral amine assembly route: Structure-function control by stoichiometric incorporation of organosiloxane molecules**, *Chem. Mater.* (2000) 12, 188-196.
- 36) E. Wendler, D.D. Klemm, R. Sneath, **Consolidation and hydrophobic treatment of natural stone**, in J.M. Baker, P.J. Nixon, A.J. Majumdar, H. Davies (Eds.), *Proceedings of Fifth International Conference on Durability of Building Materials and Components*, Brighton (1991) Chapman and Hall, pp. 203-212.
- 37) P. Cardiano, R.C. Ponterio, S. Sergia, S.L. Schiavoia, P. Piraino, **Epoxy-silica polymers as stone conservation materials**, *Polymer* (2005) 46, 1857-1864.

## CAPITULO I

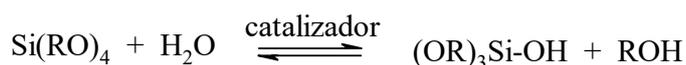
### Síntesis y propiedades de Xerogeles de TEOS obtenidos usando como catalizador DBTL en diferentes disolventes

#### I.1. Aspectos a Considerar

##### I.1.1 Proceso Sol-Gel del TEOS

Los geles de sílice son obtenidos a partir de precursores, los más comunes son los alcóxidos de silicio. Estos compuestos son muy susceptibles a las reacciones de hidrólisis y condensación (Esquema 1.1). Sin embargo, debido a que la velocidad de hidrólisis de los alcoxisilanos es muy lenta, se utiliza un catalizador que puede ser un ácido mineral ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HF}$ , etc.) o una base ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , etc.) [1].

Reacción de hidrólisis:

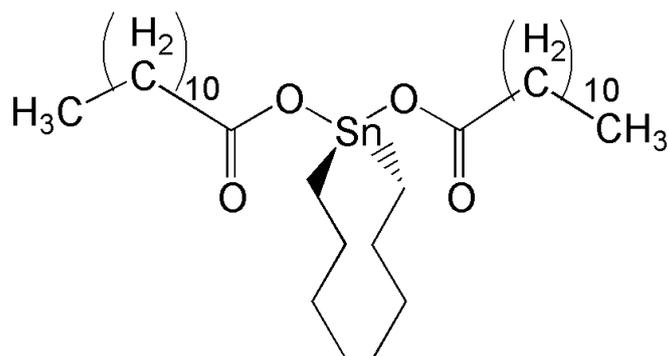


Reacciones de condensación:



Esquema 1.1 Reacciones sol gel de los alcóxidos de silicio

El tipo de catalizador utilizado para la formación del gel es la principal variable que puede modificar las propiedades del mismo. Es bien conocido que geles de TEOS obtenidos por catálisis ácida forman vidrios transparentes, mientras que los sintetizados en catálisis alcalina son opacos. Como se ha indicado anteriormente el catalizador utilizado en las formulaciones de consolidantes para piedra es el di-n-butildilaurato de estaño (DBTL), cuya estructura se muestra en la Esquema 1.2. El cual, según reportes de la literatura forma geles de TEOS transparentes muy similares a los formados cuando se utilizan catalizadores ácidos [2].



Esquema 1.2. Estructura del di-n-butil-dilaurato de estaño, DBTL

Las propiedades de los geles obtenidos por la polimerización del TEOS con DBTL no han sido bien estudiadas, esto probablemente debido al limitado uso del DBTL en los procesos sol-gel. La síntesis de materiales por el método sol-gel que implican el uso de este catalizador, se restringe hasta donde se ha podido indagar, a las formulaciones de consolidantes para piedra.

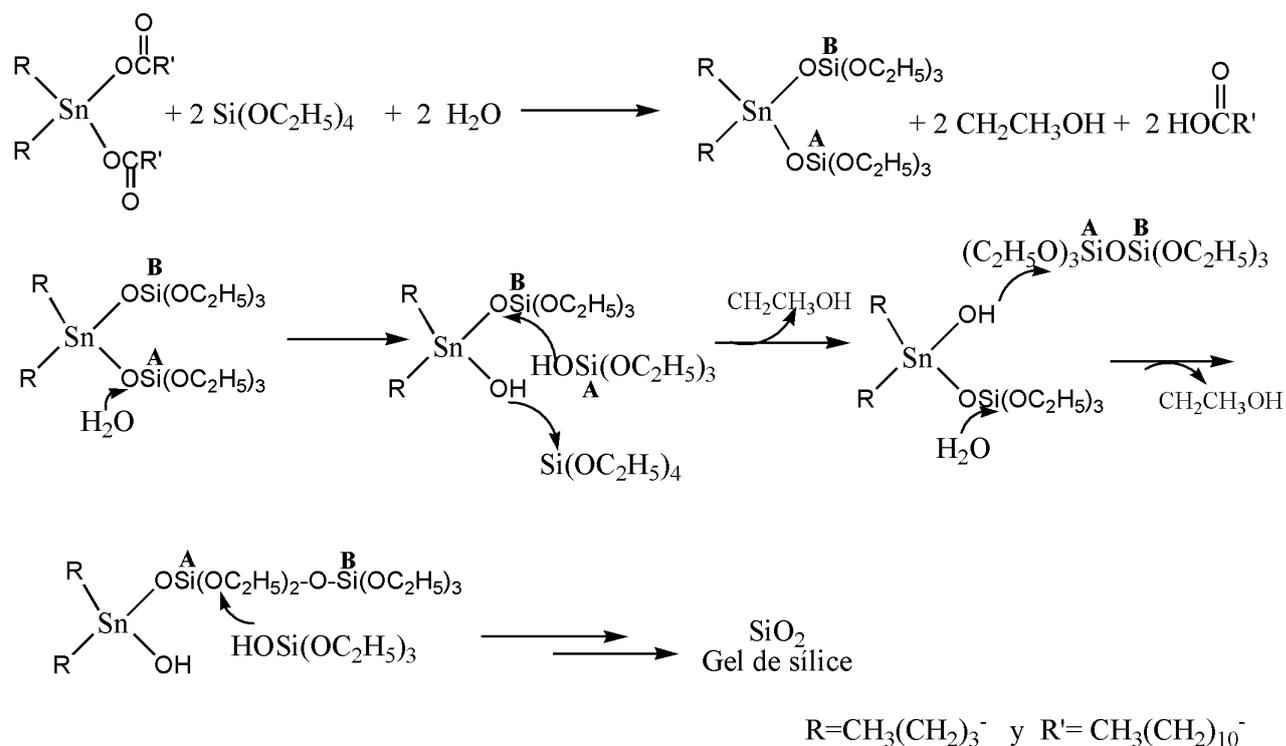
La mayoría de los trabajos dentro del campo de la consolidación se concentran en estudiar como actúan los alcóxidos dentro de la roca, sin considerar las propiedades de los geles de TEOS obtenidos a partir de las soluciones sol que se aplican. Entonces existen reportes a favor y en contra del uso del TEOS como base de consolidantes [3,4].

### I.1.2 Proceso Sol-Gel de TEOS catalizado por DBTL

De los pocos grupos de investigación que han estudiado el proceso sol-gel del TEOS usando este tipo de catalizadores se encuentran el de J. Brus [2]. Su grupo estudió el proceso de polimerización del TEOS catalizado por DBTL, a este sistema por simplificación lo denominamos como TEOS-DBTL. En su trabajo reportó que el DBTL forma geles poco condensados con respecto a los formados por catálisis ácida. Además, en dicho trabajo se reporta un estudio por RMN  $^{29}\text{Si}$  en solución y en estado sólido por la técnica de MAS y CP-MAS [2]. Los materiales sintetizados en medio ácido mostraron tener grados de condensación hasta del 80%, mientras que empleando el DBTL se obtuvo sólo un 53%.

La Esquema 1.3 ilustra el mecanismo de policondensación del TEOS-DBTL propuesto por Brus [2]. Este mecanismo tiene como referencia el propuesto por Van der Weij

desde 1979 y propuesto para los procesos de vulcanización a temperatura ambiente (RTV) de siliconas con alcóxidos de silicio, donde se utiliza este compuesto de estaño como catalizador [5].



Esquema 1.3. Mecanismo de policondensación del TEOS con DBTL [2]

De acuerdo a este mecanismo, el DBTL se condensa con dos moléculas de TEOS liberando etanol y ácido láurico, formando un intermediario de silicio y estaño, el estanosilanolato ( $\text{R}_2\text{Sn}(-\text{OSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3)_2$ ). El heterodímero generado es muy reactivo y en presencia de agua uno de los alcóxidos se hidroliza (A), para posteriormente condensarse con la otra molécula del alcóxido unido al estaño (B) y formar así el enlace siloxano. Estas reacciones se repiten consecutivamente hasta dar a lugar a la obtención del gel de sílice.

En función de esa propuesta, el compuesto de estaño funciona como un catalizador de condensación promoviendo la formación de los enlaces siloxanos,  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ . Este mecanismo no ha sido completamente demostrado; sin embargo, la presencia del intermediario estanosilanolato,  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Sn}$ , se ha observado por espectroscopia de infrarojo en geles sintetizados con alto contenido de DBTL [6]. Una señal entre los 720 y 675  $\text{cm}^{-1}$  con intensidad de débil a mediana de acuerdo con la concentración de

catalizador usado, se asigna al estanosilanolato que queda atrapado en la matriz de sílice formada durante la polimerización del TEOS [6].

Por otra parte, aunque el DBTL forma geles de TEOS poco condensados en comparación con los formados cuando se utiliza un ácido como catalizador [2], es posible incrementar el grado de condensación en los geles obtenidos a partir del TEOS-DBTL. J. Méndez reporta grados de condensación mayores al 90% para sistemas de TEOS-DBTL, cuando las soluciones sol son llevadas a reflujo por varios días [6]. El incremento del grado de condensación probablemente se debe a que la temperatura favorece la velocidad de condensación. Se sabe que la velocidad de hidrólisis del TEOS,  $k_H$  se incrementa diez veces cuando pasa la temperatura de 20 °C a 45.5 °C [7].

### **1.1.3 Efecto del tipo de disolvente en los proceso de consolidación**

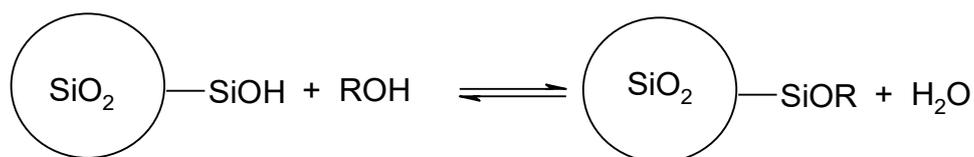
Cervantes et.al [8] han reportado que el uso de disolventes apróticos como lo son la metil-etil cetona (MEK) mejora la interacción de consolidantes pétreos base TEOS con superficies de cantera rosa. Ellos proponen que en medios próticos como el etanol, los Si-OH reactivos que se encuentran en la superficie de la roca podrían interaccionar con el alcohol impidiendo su condensación con los alcóxidos usados como consolidantes. Es decir, el etanol daría una cierta estabilidad hidrolítica a la superficie. Ossenkamp y colaboradores estudiaron la estabilidad hidrolítica de superficies de sílices modificadas con alcoholes, donde alcoholes de cadena grande impiden la reactividad de los Si-OH en la superficie con agua u otros agentes [9].

Además se sabe que el tipo de disolvente tiene un efecto similar al de la temperatura en las reacciones sol-gel del TEOS. Hench et. al. [10] han indicado la  $k_H$  varía con el tipo de disolventes de la siguiente manera: Acetonitrilo > metanol > dimetilformamida > dioxano > formamida. Por otro lado, es bien conocido que disolventes apróticos favorecen las reacciones de condensación,  $k_c$ , en una catálisis alcalina.

El tipo de disolvente utilizado ha sido una variable importante para modificar las propiedades de películas (estructura, grosor, etc.) [11]. Estas propiedades son principalmente afectadas debido a las reacciones de re-esterificación que pueden ser inducidas por el tipo de disolvente. Por ejemplo, Böhmer [12] propuso que el uso de

disolventes apróticos evitan las reacciones de re-esterificación permitiendo la formación de películas más condensadas de sílice.

Las reacciones de re-esterificación implican la condensación de los silanoles presentes en la superficie del sólido con un alcohol, como se muestra en la Esquema 1.4. Esta reacción ha sido utilizada para dar cierta estabilidad al sólido (estabilidad hidrolítica). En este caso en particular, se realiza la re-esterificación con alcoholes de cadena grande para que estos actúen como grupos protectores de la superficie del sólido [9].



Esquema 1.4. Reacción de re-esterificación en la superficie de la sílice

Para lograr optimizar las propiedades en los geles de las formulación de consolidante base alcóxidos de silicio, es necesario conocer bien los procesos de polimerización y el efecto que tienen las variables sol-gel en estos sistemas.

En esta sección, se estudiaron las propiedades (porosidad y el grado de condensación) que el DBTL genera en los geles de TEOS. Además, se estudió el efecto del tipo de disolvente en las propiedades de estos materiales. Aunque el tipo de disolvente es una variable sol-gel que es utilizada para controlar el secado de los geles [1], no se sabe como pueda afectar las propiedades de materiales obtenidos con el catalizador neutro, DBTL. Entonces, una variable aparentemente tan sencilla como el tipo de disolvente podría tener una importante influencia en el control de las propiedades de los xerogeles.

Para estudiar el efecto del disolvente en las propiedades de los geles de TEOS-DBTL, se usó etanol como un disolvente prótico comúnmente utilizado en el proceso sol-gel del TEOS. De igual manera, mezclas de MEK con acetona fueron estudiadas como disolvente apróticos que se han observado en soluciones de consolidantes comerciales y por último se revisó la mezcla de MEK/EtOH como un sistema intermedio entre los anteriores.

## **1.2 Experimentación**

### **1.2.1 Preparación de los Xerogeles de TEOS-DBTL**

Se prepararon soluciones sol de TEOS (Fluka, 98% pureza) al 50% en volumen. El alcóxido fue disuelto en diferentes disolventes: etanol y mezclas de MEK/Acetona (50/50 %V) y MEK/Etanol (50/50 %V). Todos los disolventes fueron grado reactivo (Karal, México). Se utilizó una relación molar de agua de hidrólisis ( $h = \text{mol H}_2\text{O} / \text{mol TEOS}$ ),  $h=2$  y el 1% en peso de DBTL (Gelest) como catalizador de policondensación. La solución sol se dejó agitando por 2 h. La gelificación y envejecimiento se realizó a 25°C en tubos de plástico, los cuales estuvieron cerrados y a la tapa se le hicieron pequeños orificios simulando poros cilíndricos de una roca. El secado se realizó a condiciones ambiente, hasta no observar variación en el peso en las muestras, se observó un tiempo promedio de dos meses. Después de esto se consideró como terminado el proceso de polimerización [13].

### **1.2.2 Caracterización de las Propiedades de los Xerogeles de TEOS-DBTL**

#### **1.2.2.1 Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>**

Las propiedades texturales de las muestras se evaluaron con las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K obtenidas en un equipo Micromeritics ASAP-2000. Antes de realizar la medición, las muestras fueron desgasificadas a 180 °C y 7 μmHg por toda la noche. El área superficial se determinó con la ecuación de BET. El tamaño promedio de poro (desorción) se calculó por el método BJH, usando el software del instrumento.

#### **1.2.2.3 Análisis Térmico**

Del Análisis Termogravimétrico se obtuvo el porcentaje de material cerámico formado en los xerogels (%SiO<sub>2</sub> formado, rendimiento cerámico). Éste se determinó a partir del DTA/TGA. Los análisis se realizaron usando un rango de temperaturas de 25 a 1000 °C con rampa de calentamiento de 10 °C/min y atmósfera oxidante en un equipo Thermogravimetric/Differential Thermal Analyzer Perkin Elmer Instruments SII Diamond.

#### **I.2.2.4 Espectroscopia de Infrarojo**

Por espectroscopia FT-IR se observaron cualitativamente los grupos alcóxidos (Si-OR) sin condensar que presentaron los xerogeles de TEOS. Es decir, se estudió la estructura química formada en los xerogeles. Los espectros se obtuvieron en un equipo Perkin-Elmer Spectrum 100, en pastilla de KBr midiendo de  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ , 32 scans y resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  con detector DTGS. Además los espectros se obtuvieron por ATR-IR usando una ventana de diamante y midiendo de  $4000-650\text{ cm}^{-1}$ .

#### **I.2.2.5 RMN $^{29}\text{Si}$ MAS**

Mediante el empleo de la RMN  $^{29}\text{Si}$  MAS en estado sólido se estudia el ambiente químico de los silicios presentes en la estructura de los xerogeles sintetizados. Se utilizó un equipo Varian Unity Plus de 300 MHz, operando a una frecuencia de 59.58 Hz,  $d_1=30\text{s}$ , con  $nT=2000$ . Se utilizó un rotor de nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), un giro de 3 500 rpm y como referencia talco (-90 ppm).

#### **I.2.2.6 Microscopía de Fuerza Atómica**

La estructura macroscópica formada en los xerogeles y compositos se observó por microscopia de fuerza atómica (*Atomic Force Microscopy*, AFM), en un AFM-Digital Instruments 3100.

### I.3 Discusión de Resultados

#### I.3.1 Porosidad Formada en los xerogeles de TEOS-DBTL.

La Tabla 1.1 muestra las condiciones de síntesis utilizadas para los xerogeles y las propiedades texturales (área superficial y volumen poroso). De los resultados obtenidos, se puede decir que el DBTL es un catalizador de policondensación que no genera poros en la red de óxido formada por el TEOS en comparación con otros catalizadores, por ejemplo, un xerogel de TEOS obtenido por catálisis ácida (HCl) puede presentar áreas BET de 400-600 m<sup>2</sup>/g, mientras que el área superficial en los geles obtenidos por catálisis básica (NH<sub>4</sub>OH) presenta valores de 36-122 m<sup>2</sup>/g [14]. A pesar de esto, el área superficial determinada para los materiales obtenidos con DBTL fue apenas de 2.5-5.7 m<sup>2</sup>/g. En función de la baja porosidad los geles pueden considerarse como no porosos. Sin embargo, se observó una tendencia hacia el incremento de la porosidad cuando se utilizan disolventes próticos como el etanol, se obtuvo alrededor del 28% de más volumen poroso en el gel T-EtOH. Los cambios observados en la porosidad de estos sistemas probablemente se deben a un efecto del disolvente sobre los mecanismos de agregación y formación del gel.

Tabla 1.1. Condiciones de síntesis y propiedades texturales de xerogeles base TEOS

	Volumen (mL) por 3g de TEOS			Propiedades Texturales	
	EtOH	MEK	Acetona	S BET (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de Poro (cm <sup>3</sup> /g) X10 <sup>3</sup>
T-EtOH	3			5.7	3.5
T-ME	1.5	1.5		4.1	3.3
T-MA		1.5	1.5	2.5	2.5

#### I.3.2 Estructura formada en los xerogeles de TEOS-DBTL

##### Análisis por TGA/DTA TF-IR y RMN-MAS <sup>29</sup> Si

La figura 1.1a muestra los resultados del análisis térmico para los Xerogeles de TEOS. A partir de los 700°C, no se observa pérdida de peso en los TGA lo que indica que a esta temperatura se ha eliminado todo el disolvente y el agua adsorbida en la superficie del gel, así como los grupos alcoxicos (Si-O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) sin hidrolizar. A esta temperatura, se obtiene el valor máximo del rendimiento cerámico formado en el material (SiO<sub>2</sub>) el cual se puede correlacionar con el grado de condensación alcanzado en el gel. El xerogel sintetizado en disolventes apróticos (T-MA) presentó el mayor rendimiento cerámico

(80% W). Como puede observarse en la figura 1.1b, las reacciones mostradas por la curva de DTA para los diferentes geles solo fueron dos. El pico 1, endotérmico que se ha asignado a la pérdida de disolvente y agua adsorbida y el pico 2, exotérmico. Este último pico, fue ancho y se asignó a la pérdida de los grupos alcóxidos sin hidrolizar ni condensar.

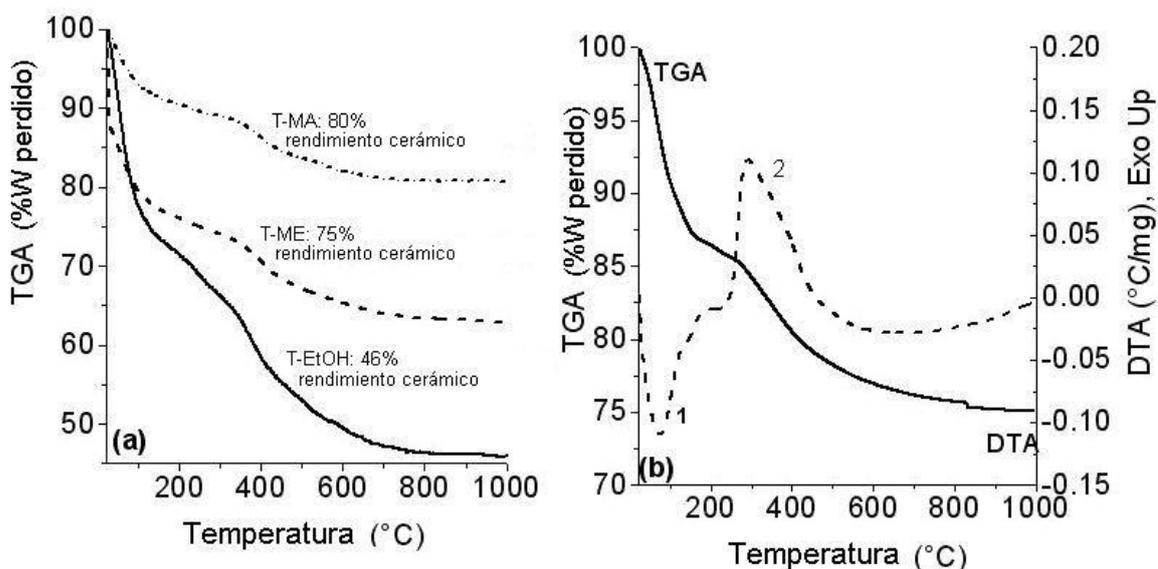
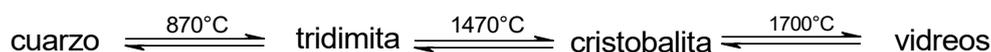


Figura 1.1. Comportamiento térmico de los xerogeles de TEOS obtenidos con DBTL (a) Análisis de TGA para los xerogeles obtenidos en diferentes disolventes (b) TGA/DTA para T-ME.

Después de los 600°C no se observaron reacciones que indicaran algún cambio en la estructura del material, sólo se observó en los resultados de TGA una pequeña pérdida de peso que se asignó a la pérdida de grupos Si-OH. El Esquema 1.5 muestra las temperaturas a las cuales se llevan acabo las transformaciones de fases cristalinas para la sílice. Debido al método de síntesis utilizado para estos materiales (proceso sol-gel) se consideró la formación de sílice amorfa, la cual requiere una temperatura mayor de 1000°C para que esta pase a la fase menos cristalina de la sílice que es la cristobalita.



Esquema 1.5. Transformación entre las fases cristalinas de la sílice

Utilizando la espectroscopia de infrarrojo, fue posible estudiar los cambios estructurales que ocurren en los geles de TEOS durante el tratamiento térmico. Los espectros fueron obtenidos a partir de los xerogeles calcinados a diferentes temperaturas. Los estudios se realizaron en pastillas de KBr para observar los cambios ocurridos en toda la masa del

gel de sílice formada, mientras que usando la técnica de ATR-IR se estudiaron los cambios ocurridos en la superficie.

Resultados similares fueron observados para todos los xerogeles de TEOS, discutiéndose sólo los referidos al T-EtOH (Figura 1.2). El xerogel sin tratamiento térmico mostró las bandas correspondientes a la absorción de agua ( $3456\text{ cm}^{-1}(\nu)$  y  $1638\text{ cm}^{-1}(\delta)$ ) [15-17]. Mientras que las señales correspondientes a la vibración de C-H para los grupos  $\text{Si-OC}_2\text{H}_5$  sin hidrolizar se observaron a ( $2934\text{ cm}^{-1}$ ) [16]. Además de presentar las correspondientes señales del Si-O-Si ( $1027\text{ cm}^{-1}(\nu_{\text{as}})$  y  $793\text{ cm}^{-1}(\nu_{\text{s}})$ ), que son intensas y anchas. Por otra parte, los grupos Si-OH se observaron a  $945\text{ cm}^{-1}$  [17].

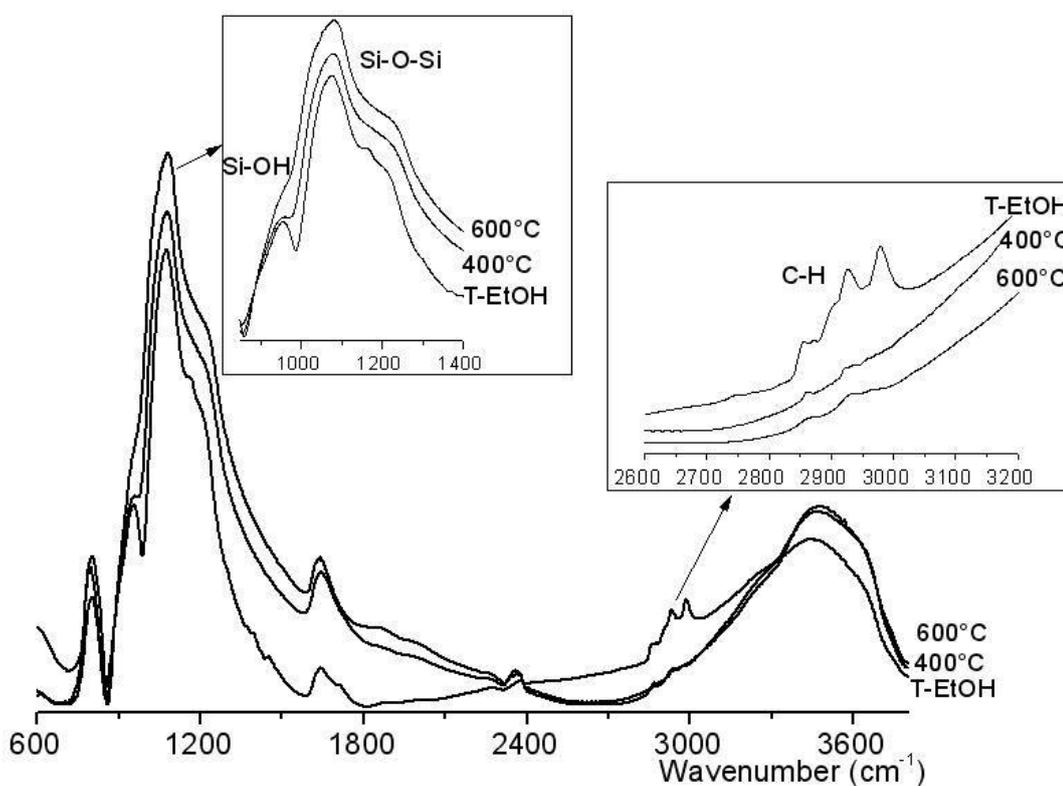


Figura 1.2. IR-TF para T-EtOH obtenido en pastillas de KBr.

Los geles fueron tratados térmicamente a temperaturas de 200, 400 y 600°C, temperaturas que cubren el rango donde se observó el pico exotérmico por DTA. Como se puede observar en la Figura 1.2, los resultados del IR-TF en KBr muestran que a mayor temperatura la banda Si-O-Si a  $1027\text{ cm}^{-1}$  se incrementa debido a la pérdida de los grupos  $\text{Si-OCH}_2\text{CH}_3$ , que se observan a  $2934\text{ cm}^{-1}$  y a la condensación de los silanoles ( $\text{Si-OH}$ ,  $954\text{ cm}^{-1}$ ).

La Figura 1.3a muestra los resultados obtenidos por ATR. Después de calcar a 200°C, los grupos alcóxidos presentes en la superficie del gel son eliminados, mientras que los resultados en KBr (Figura 1.3b) indican que a 600°C aún queda un poco de materia orgánica sin eliminar. Estos resultados permiten sugerir que el pico exotérmico observado en DTA se debe a las diferentes pérdidas de los grupos Si-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> presentes en el gel.

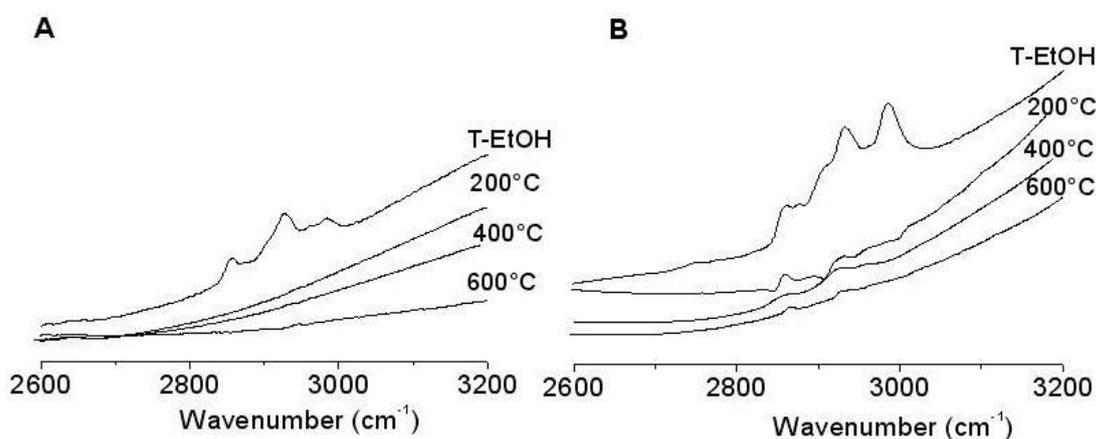


Figura 1.3. IR-TR en la zona de C-H para T-ETOH (a) en ATR (b) en KBr.

Por otra parte, la RMN-MAS de <sup>29</sup>Si mostró que el gel sintetizado en etanol presenta menor grado de condensación con respecto a los obtenidos en disolventes próticos (MEK, acetona). Considerando la notación Q<sup>n</sup> (donde n es el numero de enlaces Si-O-Si formados en la estructura del silicio) para describir el ambiente químico que se encuentra alrededor del silicio [18,19], se observaron solamente especies Q<sup>2</sup> (-91.3 ppm), Q<sup>3</sup> (-100.4 ppm) y Q<sup>4</sup> (-108.8 ppm) en los xerogeles estudiados. La Figura 1.4, muestra los espectros de RMN <sup>29</sup>Si MAS para los xerogeles de TEOS sintetizados en los diferentes disolventes. La relación de intensidades para la señal Q<sup>2</sup>/Q<sup>3</sup>/Q<sup>4</sup> es casi idéntica para T-EtOH y T-ME. Sin embargo, aumenta considerablemente la intensidad de Q<sup>4</sup> en T-MA. Lo cual refleja un mayor grado de condensación. La Tabla 1.2 indica el porcentaje de Q<sup>n</sup> formados en los tres diferentes sistemas. Dicho porcentaje se obtuvo a partir de la deconvolución de los espectros y la integración de las señales.

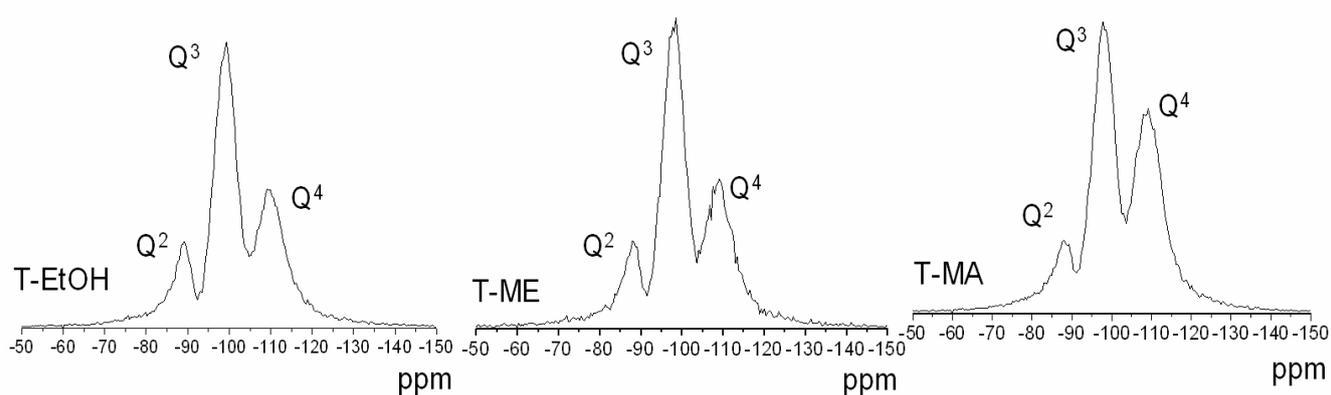


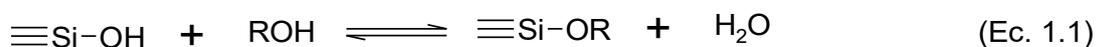
Figura 1.4. Resultados de RMN  $^{29}\text{Si}$ -MAS para los geles TEOS polimerizados con DBTL

Aunque la técnica de RMN-MAS  $^{29}\text{Si}$  presenta algunas limitantes para un análisis cuantitativo, es evidente que un mayor porcentaje de especies  $\text{Q}^4$  son formadas en T-MA mientras que el mayor porcentaje de  $\text{Q}^2$  es mostrado por T-EtOH.

Tabla 1.2. Porcentaje de  $\text{Q}^n$  en los xerogeles de TEOS catalizados por DBTL

	% $\text{Q}^n$			
	$\text{Q}^1$	$\text{Q}^2$	$\text{Q}^3$	$\text{Q}^4$
T-EtOH		9	56.5	34.5
T-ME		8.3	56.7	35.0
T-MA		5.7	50.8	43.5

De los resultados mostrados por TGA/DTA, IR-TF y RMN-MAS  $^{29}\text{Si}$  se puede concluir que el DBTL forma geles poco condensados. Sin embargo, en disolventes apróticos el grado de condensación puede ser incrementado significativamente. Esto probablemente debido a que en etanol ocurre, en la superficie del sólido, reacciones de re-esterificación [14,15] (Ec. 1.1).



De los datos obtenidos de la microscopia por fuerza atómica (AFM, Atomic Force Microscopy) realizada a los xerogeles (Figura 1.5), observando los materiales con una ventana de  $1\mu\text{m}$  para los ejes X e Y mientras que se utilizó  $0.2\mu\text{m}$  para el eje Z. Se puede observar un efecto importante del disolvente sobre las propiedades de los geles. En etanol, T-EtOH, se forma una superficie poco rugosa. El xerogel T-ME presenta aglomerados grandes y lisos, mientras que T-MA se observa una superficie rugosa

formada por aglomerados de pequeñas partículas. La estructura observada es similar a la mostrada por geles catalizados con una base.

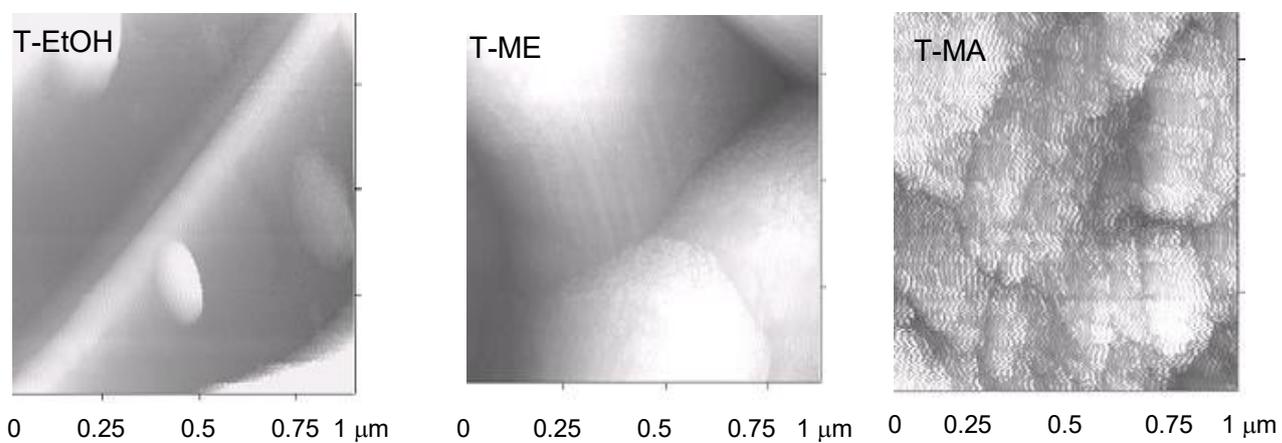


Figura 1.5. AFM para los xerogeles de TEOS-DBTL, imagen en (X,Y).

#### **I.4 Conclusiones Capítulo I**

El DBTL como catalizador de policondensación forma geles de TEOS no porosos y poco condensados. Sin embargo, se observa una influencia importante del disolvente sobre las propiedades de los geles. En disolventes apróticos (T-MA) se forman geles con mayor contenido de sílice, mientras que en medios próticos (T-EtOH) se obtienen geles menos condensados. Por otra parte, geles con mayor porosidad fueron obtenidos cuando se utilizó etanol como disolvente. El uso de una mezcla de disolventes proticos/apróticos (T-ME) permite obtener geles con propiedades intermedias.

El cambio en las propiedades observadas en los geles de TEOS-DBTL probablemente se debe a que existe una influencia del tipo de disolvente utilizado sobre el mecanismo de polimerización que el DBTL induce en el TEOS. Sin embargo, los resultados mostrados en este capítulo no permiten conocer dicho efecto, tan sólo permiten observar el efecto de este sobre las propiedades de los materiales. Por lo anterior, se sugiere un estudio detallado del efecto del disolvente sobre el proceso de gelificación del TEOS con DBTL.

## I.5 Bibliografía

1. J.Brinker, G.W. Scherer, **Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing**, Academic Press INC. San Diego CA, USA (1990)
2. J. Bruss, P. Kotlik, J. Karhan, **Study of polycondensation of tetraethoxysilane catalyzed with dibutylbis[1-Oxo(docecyl)Oxy]stannane using <sup>1</sup>H NMR and <sup>29</sup>Si NMR spectrometry and quasi elastic light scattering**, *Collect. Czech. Chem. Commun.* (1997) 62, 442-456.
3. J. Delgado-Rodrigues, **Consolidation of decayed stones: a delicated problem with few practical solutions**, in P.B. Lourenço, P. Roca (Eds.), *Proc. of 3<sup>rd</sup> International Seminar on Historical Constructions*, Guimarães, November 7-9, Universidade do Minho (2001) pp. 3-14
4. F. Aguzzi, A. Fiumara, A. Peroni, et.al. **The sandstone of the Basilic of S. Michele in Pavia: Research on the alteration and effect of the treatments of conservation (in Italian)**. *Atti Societa Italiana di Scienze Naturali* (1973) 114, 403-464.
5. FW. Van der Weij, **The action of tin compounds in condensation type RTV silicon rubbers**, *Macromol Chem* (1980) 181, 2541-2548.
6. J. Méndez, **The interaction of dibutyltin dilaurate with tetraethyl orthosilicate in sol-gel system**, *J. Sol-Gel Sci. Thechn* (2006) 38 (2), 159-164
7. M.W. Colloy, A.Osaka, J.D. Mackenzie, **Effects of temperature on formation of silica gel**, *J. Non-Cryst. Solids* (1986) 82, 37-41.
8. R. Zarraga, D.E. Alvarez-Gasca, J. Cervantes, **Solvent effect on TEOS film formation in the sandstone consolidation process**, *Silicon Chemistry* (2002)1, 397-402.
9. G.C. Ossenkamp, T. Kemmitt, J.H. Johnston, **New approaches to surface-alkoxylated silica with increased hydrolytic stability**, *Chem. Mater.* (2001) 13, 3975-3980.
10. L.L. Hench, J. West, **The sol-gel process**, *Chem. Rev.* (1990) 90, 33-72
11. T.L. Metroke, A. Apblett, **Effect of solvent dilution on corrosion protective properties of Ormosils containigs on 2024-T3 aluminum alloy**, *Progress in Organic Coating* (2004) 51, 36-46

12. C. Mutter, T.N.M. Bernards, M.P.J. Peeters, J.H. Lammers, M.R. Böhmer. **The effect of the solvent on the cross-link density of SiO<sub>2</sub> coating**, *Thin Solid Films* (1999) 351, 95-98.
13. M.J. Mosquera, J. Pozo, L. Esquivias, T. Rivas, B. Silva, **Application of mercury porosimetry to the study of xerogels used as stone consolidants**, *J. Non-Cryst. Solids*. (2002) 311, 185-194.
14. J.Ch. Ro and I.J. Chung, **Structures and properties of silica gels prepared by the sol-gel method**, *J. Non-Cryst. Solids*. (1991) 130, 8-17
15. P.J. Launer, **Infrared analysis of organosilicon compounds: Spectra-structure correlation**, Edited by Barry Arkles & Gerald Lardson, Gelest INC. Morrisville, PA, USA (2008)
16. I.K. Battisha, A.El Beyally, S.E. Mongy; A.M. Nahrawi, **Development of the FTIR properties of nano-structure silica gel doped with different rare elements prepared by sol-gel route**, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*(2007) 41, 129-137
17. M. Stefanescu, M. Stoia, O. Stefanescu, **Thermal and FT-IR study of the hybrid ethylene-glycol-silica matrix**, *J Sol-Gel Sci Techn* (2007) 41,71-78
18. M.A. Brook, **Silicon in Organic, Organometallic and Polymer Chemistry**, Wiley & Sons Inc., New York (2000)
19. J. Cervantes, G. Mendoza-Díaz, DE. Álvarez-Gasca, A. Martínez-Richa. **Application of <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al magic angle spinning nuclear magnetic resonance to studies of the building materials of historical monuments**, *Solid State Nuc.l Magn. Reson.*(1999) 13, 263-269.

## CAPITULO II

### Estudio de la gelación del TEOS-DBTL en diferentes disolventes

#### II.1 Aspectos a Considerar

##### II.1.1 Proceso de gelificación

Las propiedades de un material sintetizado por la metodología sol-gel dependen de los mecanismos de polimerización y agregación, que el precursor sufre en la formación de la estructura del sólido [1]. La Figura 2.1 muestra un esquema de los diferentes pasos del proceso de gelificación del TEOS. La formación de las partículas sol por medio de las reacciones sol-gel (hidrólisis y condensación) del precursor es la primera etapa de este complicado mecanismo. Las partículas sol comienzan a crecer y a presentar interacciones de atracción y repulsión entre ellas hasta que las interacciones atractivas sean lo suficientemente grandes para inducir la formación de la red tridimensional del gel.

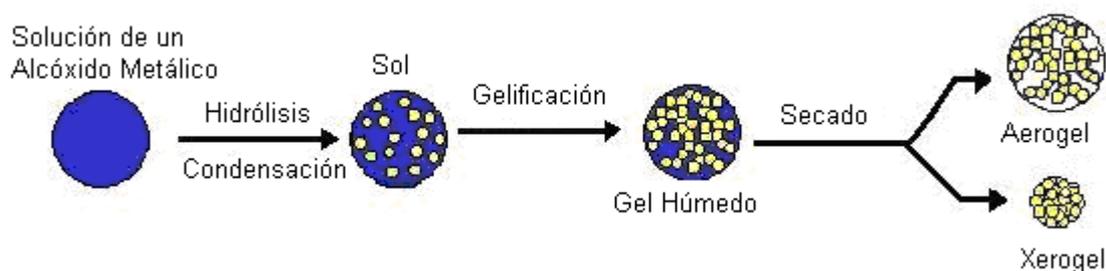


Figura 2.1. Proceso de Gelificación para los Alcóxidos de Silicio

El gel contiene en su interior disolvente, por lo que comúnmente se le conoce como gel húmedo. La evaporación de dicho disolvente conduce al colapso de la estructura disminuyendo drásticamente la porosidad. Al material así formado se le conoce como xerogel. Existen diferentes estrategias para evitar el colapso de la estructura, tales como el secado a condiciones hipercríticas [2]. En este caso, se obtienen materiales poco densos y porosos que se les conoce como aerogeles. Sin embargo, el secado mediante el cual se forman los xerogeles de TEOS en las formulaciones de consolidantes, es un secado sin control.

El punto o tiempo en el cual se forma la estructura tridimensional del xerogel, derivándose de ello las propiedades que tendrá el material, se le conoce como punto de gelificación (PG). En dicho punto, se lleva a cabo la transición de un líquido (sol) a un sólido (gel). El PG se considera como el tiempo donde la viscosidad de la solución sol se vuelve finita [1]. La forma más sencilla para determinar el PG es observando el cambio de la viscosidad con el tiempo.

Existen diferentes teorías que explican el proceso de gelificación, entre ellas se encuentran la teoría clásica de Flory-Stockmayer y la teoría de percolaciones. Estas dos teorías se explicarán a continuación:

## II.1.2 Teorías propuestas para estudiar la gelificación

### II.1.2.1 Teoría clásica

La teoría clásica es la desarrollada por Flory y Stockmayer (FS). En esta se explica como un monómero con una funcionalidad  $Z$ , donde la funcionalidad se refiere a los enlaces reactivos de una molécula, lleva a cabo su polimerización hasta formar un número máximo de enlaces o entrecruzamientos que conducen a la formación de la estructura del material. Dado que cada sitio posible de formación de un enlace tiene la misma probabilidad de ser formado, el polímero crece formando una estructura o cúmulo similar al de un árbol, como lo muestra la Figura 2.2. A este esquema se le conoce como el árbol de Cayley [3].

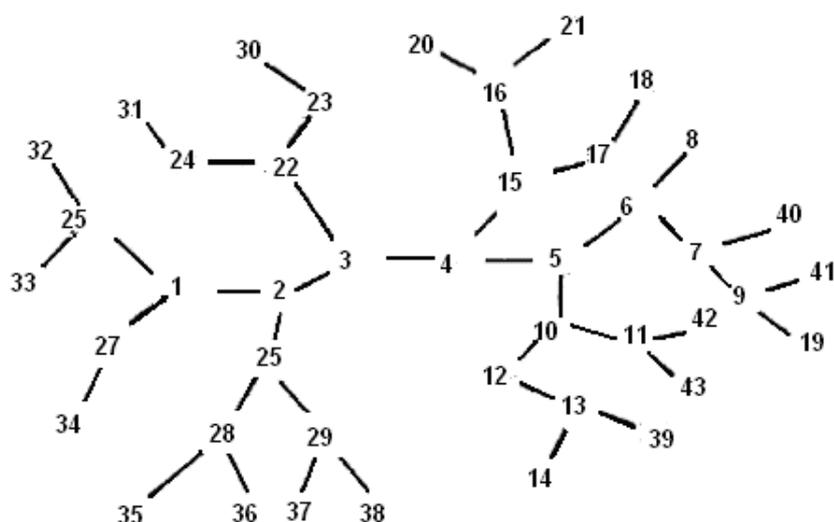


Figura 2.2. Árbol de Cayley. Modelo de crecimiento de un polímero en la teoría clásica [3]

Entonces se puede expresar la probabilidad de formación de un enlace en un sitio dado de la molécula de acuerdo con la Ecuación 2.1.

$$P = \frac{n}{NZ} \approx \frac{\text{Número de enlaces formados}}{\text{Número de enlaces posibles por formar}} \quad (\text{Ec. 2.1})$$

Donde: n es el número de nodos de enlace (enlaces formados en la estructura), Z es la funcionalidad (posibles enlaces que pueden formar cada monómero) y N es el número de sitios (monómeros adicionados). En este modelo, el crecimiento del árbol se vuelve infinito, el árbol no se cierra y entonces la polimerización se vuelve indefinida hasta que se forma el gel. Aquí, se define un punto crítico dado por una probabilidad,  $P_c$ , que es la probabilidad de formar un enlace cerca del punto de máximo de entrecruzamiento o bien de formación del gel.

La principal falla de la teoría FS se debe a que el crecimiento del polímero nunca para. Sin embargo, esta teoría explica con certeza las propiedades del sol, una de ellas es la distribución de pesos moleculares; pero falla al explicar la fenomenología de la gelificación.

### II.1.2.2 Teoría de percolaciones

La teoría de percolaciones es más realista que la anterior. Ésta es prácticamente la teoría clásica pero en ella el crecimiento del polímero es finito. Se permite la formación de anillos y se cierran los lazos, de forma tal que la masa del modelo de percolación se incrementa con el cubo del radio del sistema [1].

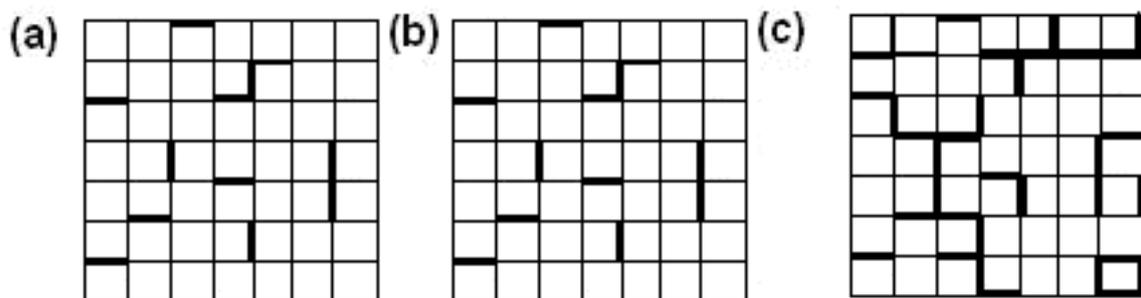


Figura 2.3. Modelos de polimerización en la teoría de percolaciones [1]

La Figura 2.3, ejemplifica la teoría de percolación. Se considera un modelo de rejillas donde se llevara acabo la gelificación del monómero (Figura 2.3a). Inicialmente la rejilla se encuentra en blanco y no hay ningún enlace formado. Con el tiempo, se comienzan a formar los enlaces de forma azarosa uniendo entre si diferentes puntos o sitios de enlace (monómeros), como lo muestra Figura 2.3b. La unión se da en forma de círculos fijos o de partículas fijas y cuando se encuentran dos partículas adyacentes entre estas se puede formar un enlace (Figura 2.3c). Con ésta modificación, se corrige el error de la teoría clásica y a este punto se le conoce como sitio de percolación. De esta manera, la probabilidad de formación de enlace también esta dada por una probabilidad (Ecuación 2.2):

$$P = n/N \quad (\text{Ec. 2.2})$$

Donde ahora n es el número de sitios fijos y N son el total de sitios fijos.

Por otra parte, la distancia relativa para llegar al punto crítico esta dado por  $\varepsilon$ , que en función de las probabilidades es:  $\varepsilon = |p - p_c| / p_c$ , donde p y  $p_c$  son la probabilidad de formar un enlace y el de formarlo en el punto crítico. Así que, el peso molecular promedio ( $M_w$ ) y la longitud ( $R_z$ ) de los cúmulos o partículas formadas son función de  $\varepsilon$ , de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$M_w \approx \varepsilon^{-\gamma} \quad (\text{Ec. 2.3})$$

$$R_z \approx \varepsilon^{-\nu} \quad (\text{Ec. 2.4})$$

### II.1.2.3 Modelo de fractales con la teoría de percolación

Un fractal es un modelo matemático donde se considera la formación de una estructura geométrica a partir de una unidad repetitiva. El modelo de fractal más conocido es el famoso árbol de Koch (Figura 2.4a) [4]. Esta teoría matemática se ha conjugado con la teoría de percolaciones tratando de explicar los fenómenos de gelificación. Se parte de la teoría de percolaciones pero se supone que en el punto crítico se han formado unidades estructurales idénticas, las cuales se entrecruzan formando la estructura del gel. Este modelo se muestra en la Figura 2.4b. Aquí se representa un fractal formado por esferas de radio R.

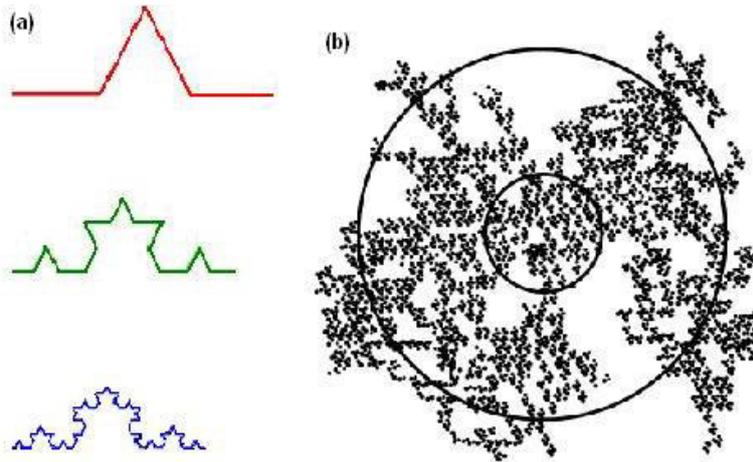


Figura 2.4. Teoría de fractales, a) Geometría de Koch b) Estructura de un fractal formado por partículas esféricas de radio R.

Entonces, la estructura de un fractal ésta caracterizada por una masa y una dimensión ( $M_f$  y  $d_f$ ). En la Figura 2.5, se muestran diferentes estructuras idealizadas con los valores de dimensión fractal que presentarían [4].

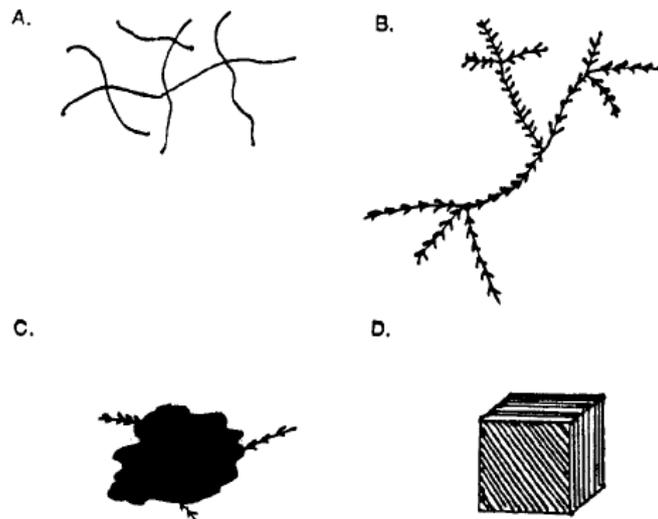


Figura 2.5. A) Estructura lineal,  $1 < d_f < 1.5$  B) Estructura ramificada,  $1.5 < d_f < 2$  C) Estructura rugosa,  $2 < d_f < 3$  D) Estructura de un sólido  $d_f = 3$  [4]

El punto de gelificación se caracteriza por una unidad fractal que se le conoce como gel crítico. Dicho gel, tiene propiedades tales como: Viscosidad, masa, longitud, módulo elástico, etc. El gel crítico muestra un valor de viscosidad cero ( $\eta_0$ ), viscosidad a muy baja deformación, y un módulo de equilibrio ( $G_{eq}$ ) dados por:

$$\eta_0 \approx \varepsilon^{-k} \text{ en } (p < p_c) \quad (\text{Ec. 2.5})$$

$$G_{eq} \approx \varepsilon^{-Z} \text{ en } (p > p_c) \quad (\text{Ec. 2.6})$$

Experimentalmente se puede determinar el valor de  $G_{eq}$  y  $\eta_0$ , y para ello se realizan mediciones reológicas. Cabe mencionar que, la reología permite estudiar la respuesta a la deformación de un fluido o bien de un sólido, entonces la viscosidad ( $\eta$ ) se puede obtener a partir de ensayos de cizalla. Estos ensayos consisten en aplicar un esfuerzo de corte ( $\tau_s$ ) a la muestra y medir su respuesta, la cual se observa como una deformación ( $\gamma_s$ ) o velocidad de cizalla. Los datos se grafican y la pendiente de la curva obtenidas por  $\tau_s$  vs  $\gamma_s$ , es la viscosidad. La Figura 2.6 muestra este tipo de curvas, llamadas curvas de flujo. Si la línea graficada es una línea recta, se dice que el fluido se comporta como un fluido Newtoniano y existe una relación directa entre  $\tau_s$  y  $\gamma_s$ . Si no es así, la pendiente de la curva sólo arroja un valor de viscosidad aparente y el fluido medido es no-Newtoniano [5].

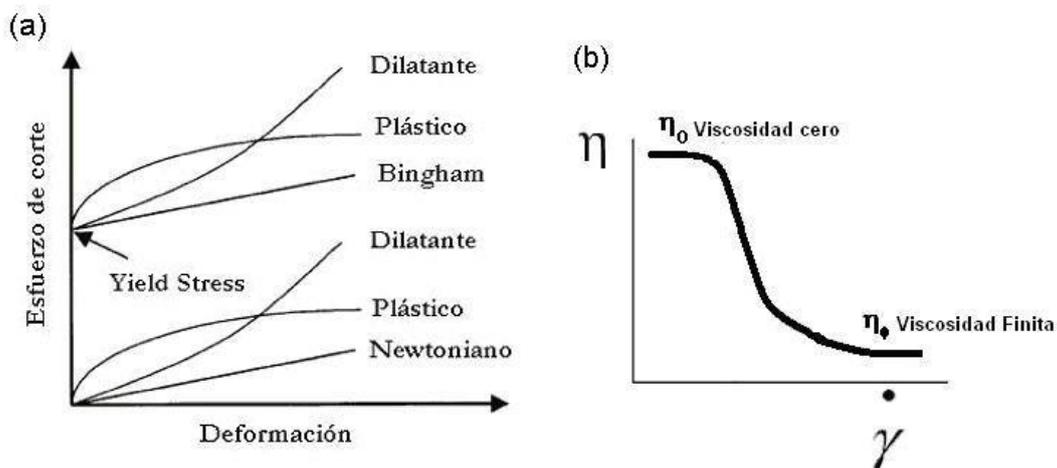


Figura 2.6. Curvas de flujo (a) Para diferentes tipos de fluidos (b) Para una suspensión [5]

Las mediciones se realizan en un rango grande de deformaciones. Es por ello que la  $\eta_0$  en el punto de gelación no se puede determinar, ya que la misma deformación a la cuál se somete la muestra destruye la estructura que se esta formando (el gel crítico). Sin embargo, existen otro tipo de experimentos, llamados de oscilación. Estos se basan en aplicar una pequeña deformación al sistema en forma oscilatoria. Lo que se mide son respuestas a pequeñas deformaciones, las cuales se controlan con la rampa de frecuencias de medición. Estos experimentos arrojan datos de parámetros como lo son el módulo viscosos,  $G''$  y el módulo elástico  $G'$ , la viscosidad compleja  $\eta^*$ , el ángulo de fase  $\delta$ , entre otros.

Las determinaciones descritas se realizan en la región viscoelástica del material y con ellos se puede elucidar la estructura molecular de la muestra que se está estudiando [5,6]. Entonces, el gel crítico presente en el PG tiene un módulo complejo  $G^*$  ( $G^*=G' + iG''$ ), el cual se encuentra en equilibrio, es decir,  $G'$  y  $G''$  tienen el mismo valor. Además  $G^*$  es función de la frecuencia de medición obedeciendo una ley de potencias. De forma práctica se conoce que en el PG, los módulos se comportan de tal manera que:  $G' \sim G'' \sim \omega^\Delta$ , donde a  $\Delta$  se le conoce como exponente de escalamiento viscoelástico o crítico [7,8].

El valor experimental de  $\Delta$  se puede relacionar con la dimensión fractal  $df$  de acuerdo con las Ecuaciones 2.7 y 2.8 [9], donde  $d$  es la dimensión del espacio teniendo un valor de 3 para los geles. La Ec. II.7 modela soluciones de polímeros diluidos, donde se considera al polímero como esferas duras que se encuentran embebidas en el disolvente presentando un mínimo de interacciones entre ellas, es decir se repelen unas con las otras. Como se sabe las cadenas del polímero tienen preferencia por un buen disolvente, evitando así el traslape entre las cadenas. La Ec. 2.8 modela el caso donde si existen interacciones entre las unidades del polímero, es decir un sistema en gelificación.

$$\Delta = \frac{d}{df + 2} \quad (\text{Ec. 2.7})$$

$$\Delta = \frac{d(d + 2 - 2df)}{2(d + 2 - df)} \quad (\text{Ec. 2.8})$$

Para evaluar el exponente crítico ( $\Delta$ ) es necesario determinar con mucha precisión el PG y así estudiar los cambios de viscoelasticidad con el tiempo antes y después de este punto. Como ya se había indicado, la manera más sencilla de determinar PG es analizando los cambios de viscosidad con el tiempo (Figura 2.7a) [1]. Sin embargo, este no es un método exacto. Observando los cambios de  $G'$  y  $G''$  con el tiempo, permite determinar con mayor exactitud el PG. Este es el punto donde  $G'$  y  $G''$  tienen el mismo valor (Figura 2.7b) [10].

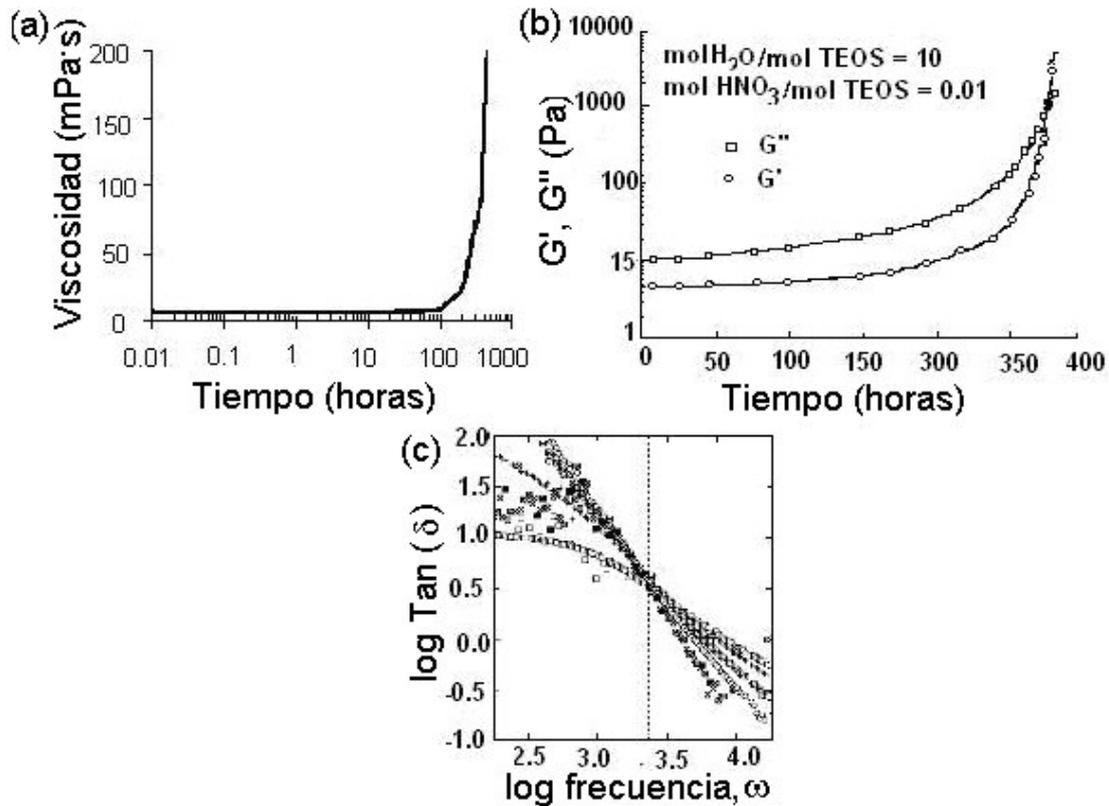


Figura 2.7. Diferentes métodos para determinar el punto de gelificación (a) observando los cambios de viscosidad con el tiempo [1] (b) con los cambios de los módulos con el tiempo [5] (c) con el cambio del factor de *Damping* con el tiempo [11]

Otro método es el llamado criterio de Winter [11]. En él se estudia los cambios del ángulo de fase ( $\delta$ ) con el tiempo a diferentes frecuencias y el punto donde se cruzan las curvas es el PG (Figura 2.7c). Si se procede a estudiar los cambios de  $G'$  y  $G''$  cerca de PG, los resultados obtenidos se grafican en una doble log de  $G'$ ,  $G''$  con la frecuencia observándose un comportamiento lineal donde la pendiente es  $\Delta$  (Figura 2.8) [12].

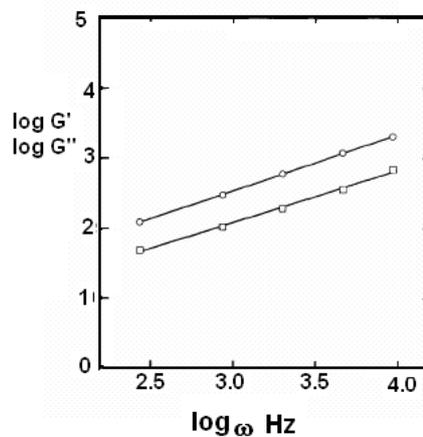


Figura 2.8. Determinación de  $\Delta$  a partir del estudio de la viscoelasticidad [12]

Debe hacerse mención que los mecanismos de gelificación para precursores de geles de sílice a través del análisis de la conducta viscoelástica han sido bien estudiados [13-16]. Aimis estudió la gelificación del TEOS en catálisis ácida reportando valores de  $\Delta$  de 0.72 y 0.77 cuando se varía la concentración del catalizador y la concentración del monómero respectivamente [12,13]. Además, Jokinen confirma un  $\Delta$  de 0.72 para soles ácidos de TEOS, mientras que un  $\Delta$  de 0.45 es observado cuando se utiliza una base como catalizador en presencia de una sal ( $\text{NaNO}_3$ ) [9]. En adición, Lam ha calculado un  $\Delta$  de 0.63 para la gelación de materiales híbridos orgánico-inorgánico obtenidos a partir de aminoalcóxisilanos y polímeros [16].

A pesar de que la gelación del TEOS ha sido ampliamente estudiada, estos reportes se han limitado a sistemas donde se utilizan los catalizadores típicos del sol-gel, ácidos o bases. En este trabajo se presenta un estudio de la viscoelasticidad del TEOS en diferentes disolventes cuando se utiliza DBTL como catalizador, el cual no es común para los sistemas sol-gel pero de gran interés en el campo de la conservación de materiales pétreos [17,18]. Esto debido a que la polimerización del alcóxido con este catalizador se realiza en condiciones de pH neutro.

Como se ha indicado en el Capítulo I, el mecanismo por medio del cual este catalizador lleva a cabo la polimerización del TEOS aún no está completamente demostrado [ref Bruss,Vander]. El estudio reológico realizado para los sistemas TEOS/DBTL tiene como principal objetivo, investigar el mecanismo de gelación del TEOS con este catalizador y analizar la semejanza que dicho mecanismo puede tener con los mecanismos de gelificación observados cuando se utilizan catalizadores ácidos o básicos. Dicha similitud puede ser estudiada con el valor del exponente crítico ( $\Delta$ ) medido en el punto de gelificación. Entonces, si se observa que el mecanismo de gelación del TEOS con DBTL es similar al observado para un catalizador alcalino.

Por otro lado, se ha estudiado el efecto del tipo de disolvente sobre la gelación del alcóxido. En la sección anterior se ha indicado que existe efecto del tipo de disolvente sobre las propiedades del gel, como son la porosidad y el grado de condensación. Suponemos que dicha influencia podría tener una relación muy estrecha sobre los mecanismos de gelación que inducen a la formación del sólido.

## II.2 Experimentación

### II.2.1 Preparación de los Xerogeles de TEOS-DBTL

Las soluciones sol de TEOS preparadas en distintos disolventes se muestran en la Tabla 2.1. Estas soluciones fueron similares a las utilizadas para el estudio de las propiedades de los geles de TEOS catalizado por DBTL. Se utilizó TEOS (Fluka, 99%) y disolventes grado reactivo (Etanol, acetona y MEK). La cantidad de agua de hidrólisis adicionada fue de  $h=2$  (mol H<sub>2</sub>O /mol TEOS) y se utilizó el 2% en peso de DBTL.

Tabla 2.1. Soluciones sol utilizadas para el estudio reológico de la gelación del TEOS catalizado con DBTL

	Volumen (mL) para 3g de TEOS		
	EtOH	Acetona	MEK
S-EtOH	3	---	---
S-MA	---	1.5	1.5
S-ME	1.5	---	1.5

### II.2.2 Mediciones Reológicas

Las mediciones reológicas en corte constante y dinámico fueron realizadas usando un Reómetro Modular Compact Physica MCR-300 con control de temperatura Viscotherm VT2, utilizando una geometría de doble Gap DG/26. La viscosidad inicial de las soluciones sol de TEOS y el cambio de la viscosidad con el tiempo se determinaron a partir de las curvas de flujo de las soluciones sol. Las curvas de flujo se obtuvieron a cizalla constante usando una rampa logarítmica de 0.01-1000 s<sup>-1</sup> de  $\dot{\gamma}$ . Los módulos elástico (G') y viscoso (G'') fueron determinados con ensayos de oscilación (barrido de frecuencia) usando una rampa logarítmica de frecuencia de 0.1-10 Hz y deformación constante a 0.1% (zona lineal viscoelástica). La temperatura a la cual se realizaron las mediciones fue de 50°C.

## II.3 Discusión de Resultados

### II.3.1 Determinación del punto de gelificación

La Tabla 2.2 indica las cantidades de los diferentes disolventes usadas para las tres soluciones sol de TEOS, así como los valores de viscosidad inicial y los tiempos de gelificación obtenidos para las soluciones sol. Los tiempos de gelificación se determinaron usando el criterio de Champon-Winter [10,11]. Todas las soluciones usadas se encuentran a la misma dilución en volumen y mostraron tener prácticamente el mismo valor de viscosidad inicial,  $\eta_0$  de alrededor de 1 mPa·s. Sin embargo, los tiempos de gelificación fueron diferentes. S-MA gelifica 4.5 veces más rápido que S-EtOH, mientras que S-ME gelifica 2.2 veces más rápido que S-EtOH y 2.2 veces más lento que S-MA.

Tabla 2.2. Cantidades de disolvente usado en la síntesis de las soluciones sol de TEOS y sus propiedades reológicas (viscosidad y tiempo de gelificación)

	Volumen (mL) para 3g de TEOS			Tiempo de gelificación (min)	$\eta_0$ Sol (mPa·s)
	EtOH	Acetona	MEK		
S-EtOH	3	---	---	360	1.042
S-MA	---	1.5	1.5	80	1.190
S-ME	1.5	---	1.5	175	1.096

El tiempo de gelificación se consideró como aquel donde  $\delta$  es independiente de la frecuencia, o bien el factor de *Damping*  $\tan \delta = G''/G'$ . Se observaron valores de ángulos de desfase de 90° para las soluciones sol ( $G' < G''$ ). Conforme se va formando la estructura del sólido,  $\delta$  disminuye hasta llegar a un valor mínimo. La Figura 2.9, muestra el cambio de  $\delta$  con el tiempo para S-EtOH. Se obtuvieron gráficas similares para las otras soluciones sol (S-MA y S-ME).

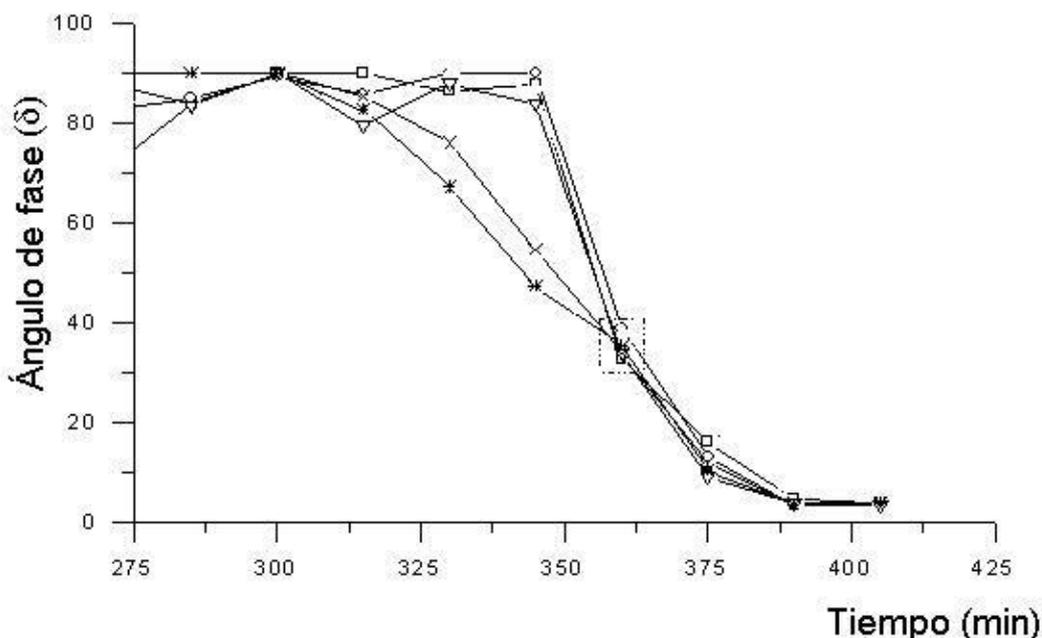


Figura 2.9. Cambio de  $\delta$  con el tiempo medido a seis diferentes frecuencias para S-ETOH. (□ 0.428;◇ 0.886; △1.13;▽1.44; x 2.98;\* 3.97 Hz).

Tomando en cuenta que se utilizaron concentraciones iguales de TEOS y DBTL en los tres sistemas de disolventes, se puede sugerir, que los cambios en el tiempo de gelificación para las soluciones sol se debe al efecto que tiene el disolvente en los mecanismos de agregación y formación del gel.

### II.3.2 Estudio de la viscoelasticidad

La Figura 2.10a muestra las mediciones de  $G'$  y  $G''$  como función de la frecuencia antes, cerca y después del punto de gelificación para el sistema S-EtOH. Los resultados observados fueron similares a los observados durante la gelificación del TEOS usando catalizadores ácidos [ref] o bien básicos [ref]. De estos experimentos se obtiene que la pendiente de las líneas rectas es el valor del exponente crítico,  $\Delta$ . Cuando se observó un comportamiento de sol (antes del PG), el módulo viscoso ( $G''$ ) es mayor al módulo elástico ( $G'$ ). Esto debido a que no existe la formación de un sólido (gel) que confiera rigidez al sistema. Durante el tiempo en el cual se observó un comportamiento de sol se determinó un valor de  $\Delta$  de 1. Al acercarse al PG, los valores de los módulos casi se igualan, ya que se comienzan a generar interacciones entre las partículas que conforman el sol y con ello la formación del gel (sólido rígido). En esta etapa el valor de  $\Delta$  disminuye al valor de  $\Delta$  crítico, que para S-EtOH fue de 0.53. Después del PG, el

módulo elástico incrementa rápidamente de valor ( $G' > G''$ ), hasta dejar de ser función de la frecuencia dando lugar a la formación del gel (Figura 2.10b). El incremento en el valor de  $G'$  indica un incremento en la rigidez del gel. Se obtuvieron gráficas similares para las otras soluciones sol (S-MA y S-ME) observándose un  $\delta$  independiente de la frecuencia a tiempos menores.

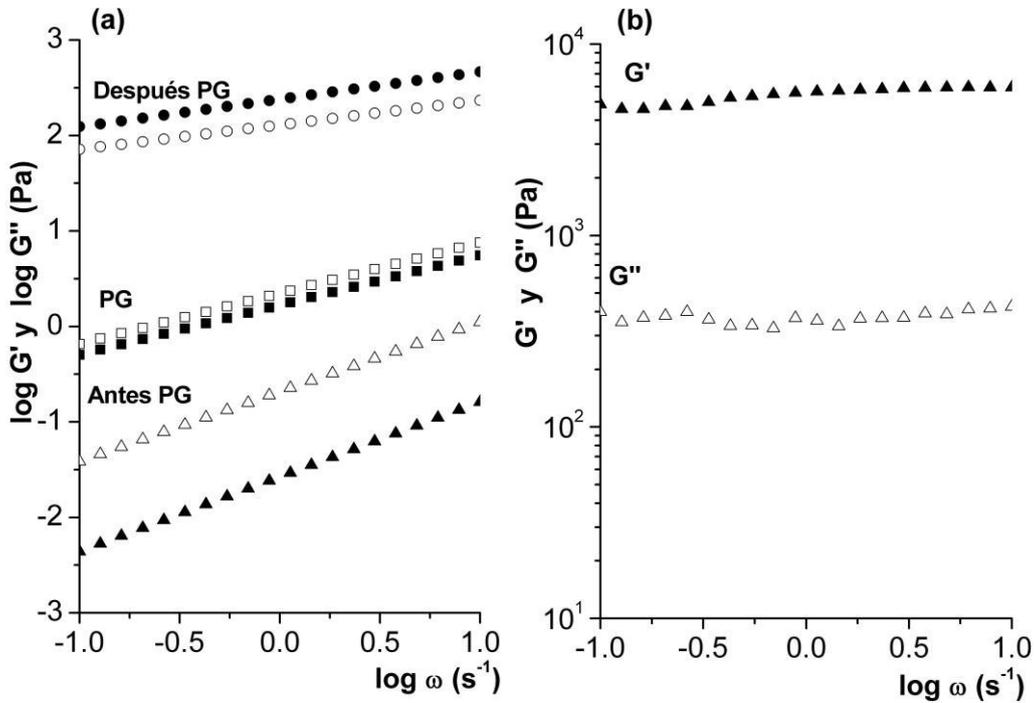


Figura 2.10. (a) Dependencia de  $G'$  y  $G''$  con la frecuencia durante la gelación de S-EtOH. ( $\blacktriangle G'$ ;  $\triangle G''$ ) 30 min antes del PG; ( $\blacksquare G'$ ;  $\square G''$ ) cerca del PG; ( $\bullet G'$ ;  $\circ G''$ ) 15 min después del PG. (b)  $G'$  y  $G''$  después de 1hr del PG.

La Figura 2.11, muestra el comportamiento de  $G'$  y  $G''$  con la frecuencia cerca del punto de gelificación (aproximadamente 5 min antes de PG), para los diferentes soles de TEOS. En dicho punto, los tres sistemas obedecieron una conducta de ley de potencia. La Tabla 2.3 resume los valores del exponente crítico ( $\Delta$ ) y las dimensiones fractales ( $df$ ) determinadas a partir de la ecuación 3 para las diferentes soluciones sol.

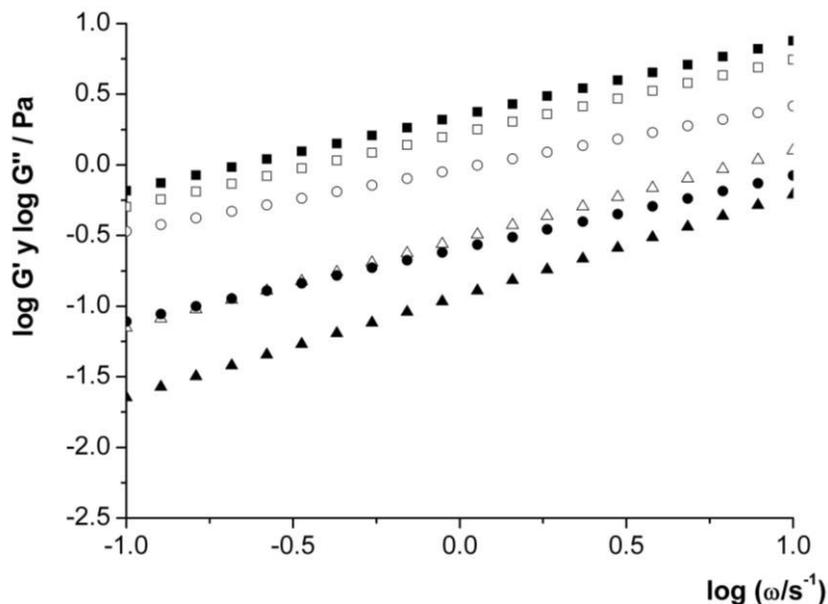


Figura II.11.  $G'$  y  $G''$  para las diferentes soluciones sol de TEOS cerca del PG. (■ $G'$ ;□ $G''$ ) S-EtOH; (▲ $G'$ ;△ $G''$ ) S-MA; (● $G'$ ;○ $G''$ )S-ME.

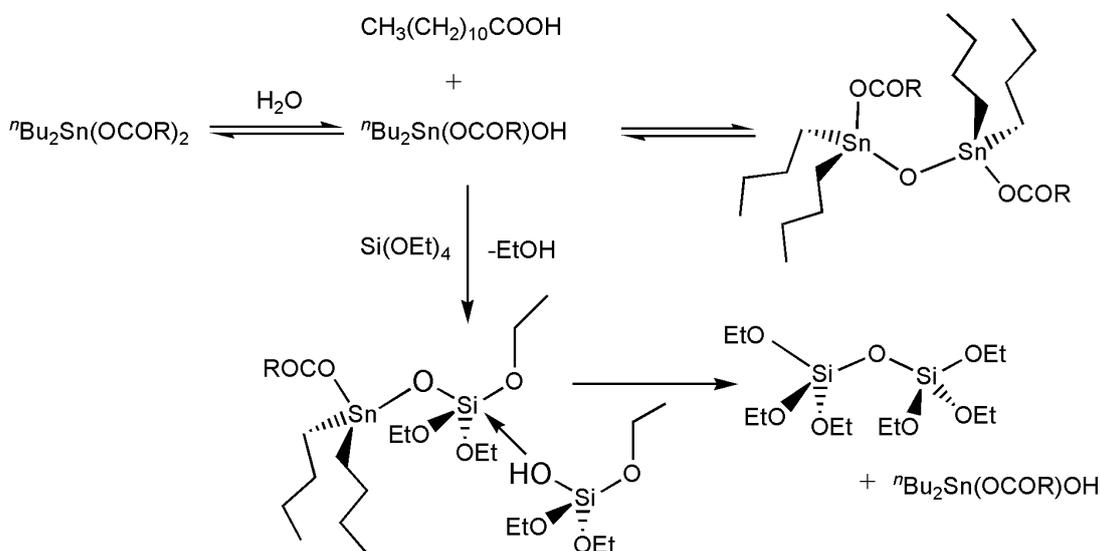
Tabla 2.3. Resumen de resultados de las propiedades viscoelásticas de las soluciones sol de TEOS

	$\Delta$	$df$
S-EtOH	$0.53 \pm 0.049$	1.96
S-MA	$0.34 \pm 0.069$	2.18
S-ME	$0.47 \pm 0.032$	2.04

De acuerdo con los datos obtenidos, los valores de  $\Delta$  en las soluciones fueron menores a los reportados para el TEOS catalizado por un ácido, los cuales como ya se ha indicado, presentan valores de exponente crítico alrededor de 0.72-0.77 [9, 12,13]. Sin embargo, se encuentran cercanos a los valores reportados para la gelación de TEOS a pH alcalinos. El promedio de  $\Delta$  para los tres sistemas estudiados fue de 0.44 mientras que el valor observado para un sol de TEOS catalizado por  $\text{NH}_3$  es de 0.45 [9].

Debido a la reactividad de los alcóxidos de estaño y como resultado de discusiones exhaustivas [19], proponemos que antes de formar la especie  $\text{Sn-O-Si}$ , éste sufra una primera hidrólisis para generar una especie hidrolizada muy reactiva que conduzca a la formación del óxido de estaño o bien al intermediario de  $\text{Sn-O-Si}$ , como lo muestra el Esquema 2.1. Siendo así el DBTL hidrolizado ( ${}^n\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OCOR})\text{OH}$ ) formado in-situ, la especie catalítica verdadera durante la polimerización del TEOS con DBTL [18]. Entonces, el  ${}^n\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OCOR})\text{OH}$  conduce una polimerización del TEOS vía un

mecanismo similar al observado cuando se utiliza un catalizador tipo base, como lo indican los valores de  $\Delta$  calculados para los sistemas TEOS-DBTL estudiados.



Esquema 2.1. Formación del estanosilanolato a partir del DBTL-OH

Por otro lado, se han determinado dimensiones fractales de 1.7-2.2 para sistemas de sol-gel de sílice por difracción de rayos X a ángulo bajo (SAXS, por sus siglas en inglés). Recientemente, Méndez reportó  $df$  de 1.5-1.9 obtenidos por SAXS para soluciones sol de TEOS con diferentes concentraciones de DBTL en etanol [20]. Los valores de  $df$  observados para las soluciones sol de TEOS estudiadas en este trabajo, fueron del orden de 1.96-2.18, las cuales se encuentran entre los datos ya reportados.

Los trabajos de Aims [12,13], indican que el exponente crítico y la dimensión fractal son independientes de la concentración del catalizador y del alcóxido. Sin embargo, diferentes valores de  $\Delta$  y  $df$  fueron observados para los sistemas de TEOS/DBTL dependiendo del tipo de disolvente utilizado. Estos resultados sugieren que el tipo de disolvente puede cambiar los mecanismos de agregación y formación del gel, y con ello las propiedades de estos materiales. En la sección anterior se ha indicado que geles más porosos y con menor grado de condensación son observados cuando se utiliza etanol como disolvente, mientras que geles menos porosos pero con un mayor contenido de sílice (rendimiento cerámico) se obtienen al utilizar disolventes apróticos como la mezcla de acetona/MEK.

Debido a estos resultados, se ha realizado un análisis de la dimensión fractal observada y del tipo de mecanismo de agregación que probablemente sea el responsable de la gelación en cada sistema estudiado. De acuerdo a esto, sabemos que los modelos reportados para los mecanismos de agregación dentro de la teoría de precolación para sistemas sol-gel se pueden dividir en dos tipos: la agregación de monómero-cluster donde una especie monomérica es adicionada a la estructura de un cluster formado y los de agregación cluster-cluster [1, 4]. Estos últimos se consideran más reales, y en ellos se toma en cuenta la formación de diferentes clusters que se comportan como partículas coloidales que comienzan a presentar interacciones de atracción y repulsión entre sí hasta que se induce la formación del gel [1].

Estos mecanismos a su vez se dividen en dos tipos: los de agregación cluster-cluster limitado por difusión, DLCCA. De acuerdo a la teoría, presentan  $df$  de 1.8 [1]. En este mecanismo de agregación, los clusters o partículas de menor tamaño se agregan a las más grandes a través de un transporte por difusión. El otro mecanismo de agregación cluster-cluster es el limitado por reacción, RLCCA. En ellos se sugiere que las partículas presentan mayor interacción entre sí debido a fenómenos de repulsión y atracción. Estas interacciones favorecen la interpenetración de los clusters, formándose estructuras más compactas que las observadas con un mecanismo DLCCA. Los valores teóricos de dimensión fractal se encuentran alrededor de 1.98 cuando se parte de clusters monodispersos y de 2.11 para polidispersos [9]. La Figura 2.12 muestra un esquema ideal de las estructuras de geles obtenidos por un DLCCA ó RLCCA mecanismos de agregación tanto para un monómero-cluster como para el cluster-cluster adición.

	Limitado por Reacción	Limitado por Difusión
Monómero-cluster	 $df=3$	 $df= 2.5$
Cluster-Cluster	RLCCA  $df= 2.0$	DLCCA  $df= 1.8$

Figura 2.12. Estructuras ideales formadas en los geles de acuerdo al mecanismo de agregación.

Los resultados que se tratan en este estudio, sugieren que un mecanismo de agregación cluster-cluster limitados por difusión (DLCCA) fue observado para S-EtOH, mientras que los disolventes apróticos (S-MA y S-ME) podrían conducirse por un mecanismo de agregación similar a un RLCCA. Como se observa en la Figura 2.12, estructuras más compactas se forman con un mecanismo de gelación tipo RLCCA

### II.3.3 Conducta reológica durante la gelificación

La conducta reológica para la gelación del TEOS se ejemplifica en la Figura 2.13. En ella se muestran los cambios ocurridos en las curvas de viscosidad (Figura 2.13a) y las de flujo (Figura 2.13b), durante la transformación de sol a gel para S-EtOH. Se muestran estos resultados debido a que la gelificación del alcóxidos en etanol fue más lenta que en disolventes apróticos. Este sistema permitió obtener curvas más didácticas para observar los cambios ocurridos durante la formación del gel.

La solución sol inicial presentó una conducta de fluido Newtoniano tal y como se observa en las Figura 2.13a y 2.13b. En las primeras horas de gelificación, la solución sol incrementó de viscosidad con una ligera desviación en la conducta Newtoniana a pequeñas cizallas ( $\dot{\gamma} < 7 \text{ s}^{-1}$ ), probablemente debido a la presencia de especies dimericas, triméricas y cíclicas formadas después de que el alcóxido silano es hidrolizado y condensado. Lo cual se observó a los 240min de tiempo de gelificación.

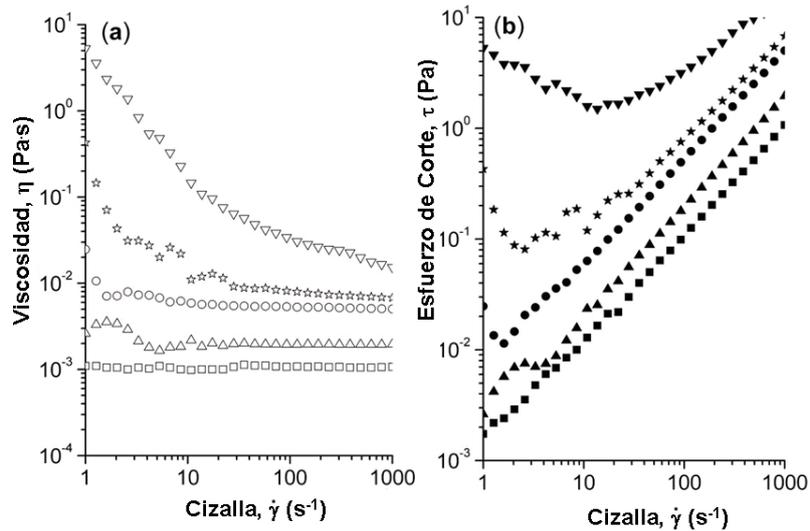


Figura 2.13. Curvas de flujo para S-EtOH en diferentes tiempos (a) viscosidad vs cizalla ( $\square$  sol inicial,  $\triangle$  240 min,  $\circ$  360 min,  $\star$  400 min,  $\nabla$  465 min). (b) esfuerzo de corte vs cizalla ( $\blacksquare$  sol inicial,  $\blacktriangle$  240 min,  $\bullet$  360 min,  $\star$  400 min,  $\blacktriangledown$  465 min).

La polimerización del alcóxido da lugar a pequeñas partículas madres que de acuerdo a las condiciones del medio (pH de la solución), generan la estructura del gel. La interacción entre partículas comienzan a observarse en las curvas de flujo, con un comportamiento de pseudoplasticidad a  $\dot{\gamma} < 2 s^{-1}$ , donde a cizallas mayores se reestablece la conducta Newtoniana. Esto se mostró a los 360 min, tiempo en el cual se determinó el PG utilizando el criterio de Winter. A este tiempo se comienza a formar la estructura del sólido dando como resultado un gel con muy poca rigidez.

Después del PG, la rigidez del gel se incrementa siendo que a los 400 min la conducta pseudoplástica permanece hasta  $\dot{\gamma} < 15 s^{-1}$ , mientras que a los 465 min la pseudoplasticidad se mantiene en todo el rango de cizalla medida. A este tiempo se ha formado un gel rígido con la presencia de un esfuerzo de cedencia o yield stress ( $\tau_y$ ), es decir un material plástico.

Dependiendo del tipo de disolventes usado, se observaron comportamientos reológicos similares y diferentes mecanismos de agregación para la formación de los geles de TEOS. Se sugiere que el efecto del disolvente en el proceso de gelificación del alcóxido se deba a los cambios en la estabilidad alcanzada por las partículas madres formadas en la polimerización del TEOS. Estudios reológicos previos sobre la estabilidad de partículas de sílice en diferentes disolventes [21-24], indican que la estabilidad de éstas

es mayor en disolventes próticos ya que permiten la formación de enlaces de hidrógeno fuertes entre el disolvente y los silanoles presentes en la superficie de las partículas, induciendo así una capa de solvatación que evita la floculación de las partículas en el medio [25-27].

Entonces, es de suponerse que en disolventes polares pero apróticos como los son la acetona y la metiletilcetona, los clusters formados en el proceso de gelificación son menos estables. La inestabilidad provoca una rápida floculación y agregación que conduce a la formación de estructuras muy compactas. Debido a que existe mayor interacción entre las partículas, se puede favorecer la formación de geles con mayor contenido de sílice tal y como se ha indicado en el Capítulo I. La yield stress,  $\tau_y$ , observada para S-MA y S-EtOH a un mismo valor de  $G'$  de 3000 Pa fue de 17.9 y 11.5 Pa respectivamente. Esto sugiere que se forman estructuras más densas y rígidas cuando se utilizan disolventes apróticos.

## II.4 Conclusiones Capítulo II

Los estudios de la viscoelasticidad cerca del punto de gelificación para soluciones sol de TEOS catalizadas por DBTL, permiten confirmar que este catalizador conduce la gelación del alcóxido por un mecanismo similar al observado cuando se utiliza una base como catalizador. Sin embargo, los resultados mostrados en este trabajo, sugieren que el tipo de disolvente puede cambiar el mecanismo de agregación y formación del gel, ya que la estabilidad del gel crítico o partícula madre es diferente en disolventes próticos que en apróticos.

El análisis de la dimensión fractal para los geles de TEOS polimerizados con DBTL indicó que se sigue un mecanismo DLCCA cuando se utiliza etanol como disolvente (disolvente prótico), mientras que un mecanismo RLCCA al usarse disolventes apróticos. Estos mecanismos explican los cambios de las propiedades que se observan en los xerogeles sintetizados a partir de estas soluciones sol y que hemos reportado en el Capítulo I. Formación de geles más porosos y con menor grado de condensación cuando se utilizan disolventes próticos, mientras que geles con menor porosidad y mayor grado de condensación son observados si se utilizan disolventes apróticos.

Los xerogeles formados por un DLCCA son materiales más porosos debido a que la estabilidad del gel crítico en este medio es mayor. Se sugiere lo anterior ya que probablemente se forma una capa de solvatación sobre la superficie de las partículas. Tal formación, puede permitir el crecimiento de las partículas sol hasta que su estabilidad en el medio no sea lo suficientemente grande para evitar la agregación cluster-cluster. De esta manera, se van formando así estructuras más porosas que las observadas para los geles obtenidos con un mecanismo RLCCA.

Por otra parte, debido a que el catalizador usado es un catalizador neutro, es de esperarse que la carga en la superficie de las partículas formadas no sea lo suficientemente grande como para evitar las interacciones atractivas entre las partículas en medios apróticos. Esto conduce a la formación de estructuras vía un mecanismo de agregación de RLCCA formándose materiales con mayor grado de condensación. En este caso, se favorecen las interacciones entre los clusters y con ellas la condensación entre partículas. Sin embargo, la porosidad en el material se ve afectada debido a la

formación de estructuras más densas y rígidas en comparación con lo que ocurre en disolventes próticos (etanol).

Los resultados aquí mostrados permiten considerar que el tipo de disolvente utilizado en soluciones sol de TEOS-DBTL, como lo son las soluciones de consolidantes base TEOS usadas en la conservación de piedra, puede ser una variable importante que permita controlar las propiedades de los geles de TEOS.

## II.5 Bibliografia

20. J.Brinker, G.W. Scherer, **Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing**, Academic Press INC, San Diego CA, USA (1990)
21. S. Yodas, **Supercritical drying with zeolite for the preparation of silica aerogels**, *J. Non-Cryst. Solids.* (1998) 231(1-2), 41-48
22. L.H. Sperling, **Introduction of physical polymer science**, 2<sup>a</sup> Ed. Wiley, USA (1992)
23. L.L. Hench, J. West, **The sol-gel process**, *Chem. Rev.* (1990) 90, 33-72
24. J.W. Goodwin, R.W. Hughes, **Rheology for chemists an introduction**, RSC Publishing 2<sup>nd</sup> Edition, Cambridge UK (2008)
25. H.A. Barnes, J.F. Hutton and K. Walters, **An Introduction to Rheology**, Elsevier, Netherlands (2001)
26. J.E. Martin, D. Adolf, J.P. Wilcoxon, **Viscoelasticity near the sol-gel transition**, *Physical Review A* (1989) 39 (3), 1325-1332
27. F. Devreux, J.P. Boilot, F. Chaput, L. Malier, M.A.V. Axelos, **Crossover from scalar to vectorial percolation in silica gelation**, *Physical Review E* (1993) 47(4), 2689-2694.
28. M. Jokinen, E. Györvary, J.B. Rosenholm, **Viscoelastic characterization of three different sol-gel derived silica gels**, *J. Coll. Int. Sci* (1998) 141, 205-216.
29. E.R. Payró, J.L. Llacuna, **Rheological characterization of the gel point in sol-gel transition**, *J. Non-Cryst. Solids*, (2006) 352, 2220-2225.
30. H.H. Winter, **Can the gel point of a cross-linking polymer be detected by the G'-G'' crossover?**, *Polymer Engineering and Science* (1987) 27(22) 1698-1702.
31. D.F. Hodgson, E.J. Amis, **Dynamic viscoelastic characterization of sol-gel reactions**, *Macromolecules* (1990) 23, 2512-2519
32. D.F. Hodgson, E.J. Amis, **Dynamic viscoelasticity during sol-gel reactions**, *J. Non-Cryst. Solids.* (1991) 131, 913-920
33. M.K. Naskar, **Effects of organic acids on sol-gel transition of silicic acid a rheological study**, *J. of Mat. Scie.* (2005) 40, 1309-1311.
34. M.T. Ghannam, M.N. Esmail, **Rheological properties of poly(dimethylsiloxane)**, *Ind. Eng. Chem. Res.* (1998) 37, 1335-1340.

35. F. Surivet, T.M. Lam, J.P. Pascault, P.Q. Tho, **Organic-inorganic hybrid materials. Hydrolysis and condensation mechanisms involved in alkoxy silane-terminated macromonomers**, *Macromolecules* (1992) 25, 4309-4320.
36. G. Wheeler, **Alkoxy silanes and the Consolidation of Stone**. The Getty Conservation Institute, Los Angeles CA, USA (2005)
37. C. Salazar-Hernández, R. Zárraga, S. Alonso, S. Sugita, S. Calixto, J. Cervantes, **Effect of solvent type on polycondensation of TEOS catalyzed by DBTL as used for stone consolidation**, *J Sol-Gel Sci Technol* (2009) 49 (3), 301-.310
38. A.G. Davies, **Organotin Chemistry**, Wiley-VCH, Germany (1997)
39. J. Méndez-Vivar, **The interaction of dibutyltin dilaurate with tetraethyl orthosilicate in sol-gel system**, *J. Sol-Gel Sci. Technol* (2006) 38 (2), 159-164
40. J.R. Stokes, W.J. Frith, **Rheology of gelling and yielding soft matter systems**, *Soft Matter*. (2008) 4, 1133-1140
41. S.R. Raghavan, S.A. Khan, **Shear-induced microstructural changes in flocculated suspensions of fumed silica**, *Journal Rheology* (1995) 39(6), 1311-1325
42. M. Kawaguchi, T. Yamauchi, A. Ohkubo, T. Kato, **Differences in shear viscosities between structured destructured silica suspensions in the presence of adsorbed poly(N-N-dimethylacrylamide)** *Langmuir* (1997) 13, 4770-4771.
43. X. Xu, M. Oliveira, J.M.F. Ferreira, **Effect of solvent composition on dispersing ability of reaction silanol suspensions**, *J. Colloid Inter. Sci.* (2003) 259, 391-397.
44. W.E. Smith, C.F. Zukoski, **Role of solvation force in the gelation of fumed silica alcohol suspensions**, *J. Colloid Inter. Sci.* (2006) 304 (2), 348-358
45. M. Iijima, M. Tsukada, H. Kamiya, **Effect of surface interaction of silica nanoparticles modified by silane coupling agents on viscosity of methylethylketone suspensions**, *J. Colloid Inter. Science* (2007) 305, 315-323.
46. S.R. Raghavan, H.J. Walls, S.A. Khan, **Rheology of silica dispersions in organic liquids: New evidence for solvation forces dictated by hydrogen bonding**, *Langmuir* (2000) 16, 7920-7930.

# CAPITULO III

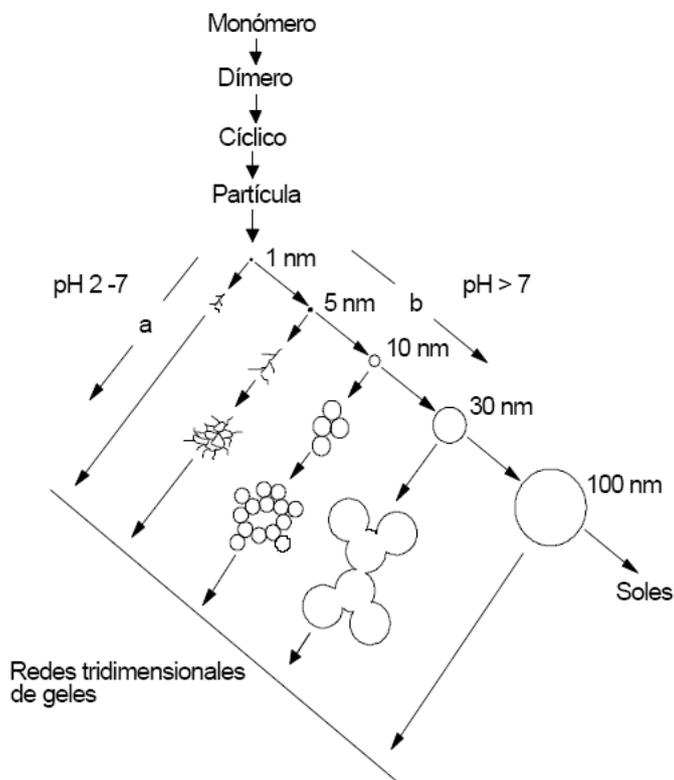
## SÍNTESIS DE SÍLICE COLOIDAL

### III.1 Aspectos a Considerar

#### III.1.1 Método de Stöber: Obtención de sílice coloidal

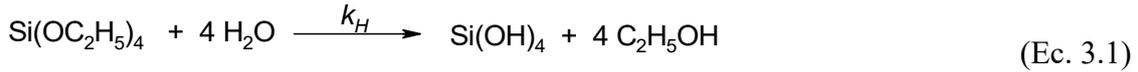
Desde 1968 Stöber, Fink y Bohn propusieron una metodología para la obtención de partículas esféricas monodispersas de sílice con tamaño de partícula de 5-2000 nm [1]. La metodología se basa en la hidrólisis y condensación de un precursor tipo tetraalcoxilano utilizando hidróxido de amonio como catalizador de hidrólisis. Se ha reportado que este catalizador promueve la formación de partículas de sílice esféricas con tamaño en el rango de las submicras [2-8].

El Esquema 3.1 nos muestra el diagrama propuesto por Iler [9] para explicar la polimerización de un alcóxido (monómero). En el se pueden considerar tres pasos: 1) la polimerización del monómero para dar partículas. 2) el crecimiento de las partículas y 3) el enlace o entrecruzamiento de las partículas para formar el gel sólido.



Esquema 3.1. Proceso de polimerización de la sílice [9]

De acuerdo al diagrama propuesto por Iler, no es extraño que el catalizador utilizado para la síntesis de sílice coloidal sea el  $\text{NH}_3$  o  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Si se parte del TEOS como precursor de la sílice coloidal, se sabe que la formación de las partículas madres se llevan acabo a partir de la hidrólisis y condensación del alcóxido. La reacción total de hidrólisis y condensación del TEOS se describe en la Ecuación 3.1 y 3.2. El control del tamaño y morfología esférica de las partículas se logra al modificar y controlar la velocidad de condensación del ácido silícico (Ec. 3.2).



Para la síntesis de sílice coloidal, se requiere que la velocidad de condensación sea mayor que la de hidrólisis. Las constantes de velocidad de hidrólisis  $k_H$  y de condensación  $k_C$  son modificadas por diferentes variables como lo son la temperatura, el tipo de disolvente, la concentración y el tipo de precursor y de catalizador, donde una catálisis ácida promueve las reacciones de hidrólisis, mientras que la básica lo hace en la reacción de condensación. Aelió et.al. [10] han estudiado el efecto del catalizador en la reacción de hidrólisis y reportó una  $k_H=0.091 \text{ molL}^{-1}\text{s}^{-1}[\text{H}^+]$  en medios ácidos y una  $k_H=0.040 \text{ molL}^{-1}\text{s}^{-1}[\text{OH}^-]$  en medios alcalinos.

Recientemente, Xu y colaboradores han realizado un estudio cinético por RMN  $^{29}\text{Si}$  en solución para seguir la formación de la sílice de Stöber [11]. Ellos proponen que la etapa limitante para la formación de los núcleos madres de  $\text{SiO}_2$ , es la condensación del monómero hidrolizado (TEOS), donde se obtiene una especie intermedia  $(\text{HO})_3\text{SiOSi}(\text{OH})_3$ , que conduce a la formación de las partículas primarias que continúan su nucleación y crecimiento.

De acuerdo a los trabajos reportados, la obtención de partículas de sílice en la escala nanométrica vía un proceso sol-gel, se realiza mediante un mecanismo de polimerización propio de una catálisis alcalina [12,13]. Para el control de la morfología y el tamaño de la partícula, la ruta propone la manipulación de diferentes variables; la concentración de hidróxido de amonio en la solución, la cantidad de agua de hidrólisis, la adición y concentración del alcóxido, entre otras.

### III.1.2 Factores que afectan la formación de nanopartículas de sílice

Los principales factores que afectan al crecimiento de la sílice son la concentración de catalizador (hidróxido de amonio) y la concentración de agua de hidrólisis. La Figura 3.1 muestra una gráfica tridimensional que muestra como depende el tamaño de partícula con las variables citadas [1].

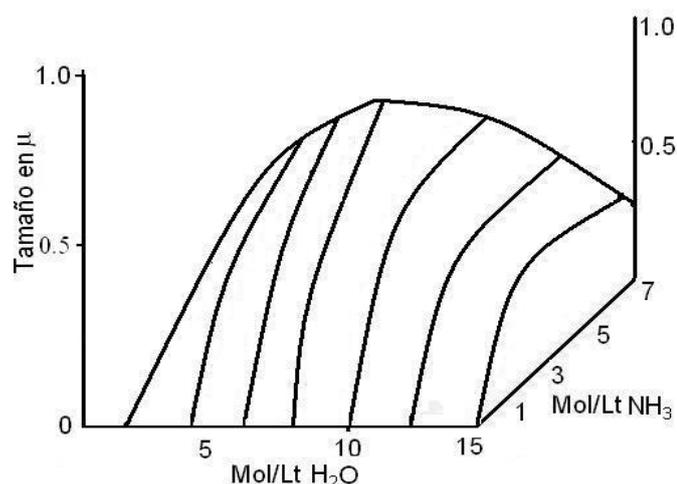


Figura 3.1. Tamaño de partícula en función de la concentración de agua e hidróxido de amonio [1].

El efecto de la concentración del  $\text{NH}_4\text{OH}$  en el crecimiento de las partículas coloidales de sílice ha sido bien estudiado por Jasiorski et.al [5]. Estos autores demuestran que con concentraciones altas de la base se pueden obtener partículas monodispersas con tamaño dentro del rango de las submicras ( $>400$  nm). La Figura 3.2 ejemplifica una microscopía electrónica de transmisión (TEM, *Transmission Electronic Microscopy*), donde se observa la dependencia del crecimiento de la partícula con la concentración de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Es claro que a mayor concentración de hidróxido se tiene mayor homogeneidad en la forma y tamaño de la partícula.

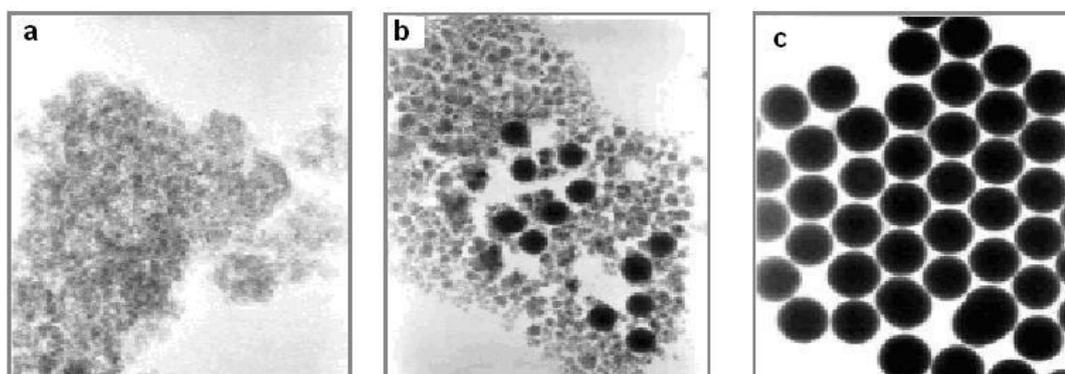


Figura 3.2. TEM de muestras de sílice obtenidas a diferentes concentraciones de hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$  al 25%). a) 1,9 ml, b) 3,75 ml, c) 11,2 ml para 3g de TEOS en 40 mL de etanol [5].

En la Figura 3.2a, se puede observar la formación de pequeñas partículas altamente aglomeradas que no muestran tamaño ni forma uniforme. Al incrementar la concentración del catalizador en el medio de reacción, se obtiene una mezcla de partículas esféricas con tamaño bien definido y pequeñas partículas de sílice sin tamaño ni forma bien definida (Figura 3.2b). Sin embargo, para lograr sintetizar las partículas esféricas monodispersas con tamaño de partícula de 415 nm (Figura 3.2c), es necesario partir de una mezcla de 3,1 g TEOS con 11,2 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  al 25% en peso en 40 mL de etanol.

Por otro lado, la concentración de agua afecta al tamaño de partícula ya que a concentraciones altas de agua la densidad de hidroxilos en la superficie es mayor. Esto conduce a que las interacciones entre las partículas sean mayores debido a la existencia de enlaces de hidrógeno y por lo tanto, se favorece la formación de agregados de partículas como se muestra en la Figura 3.3.

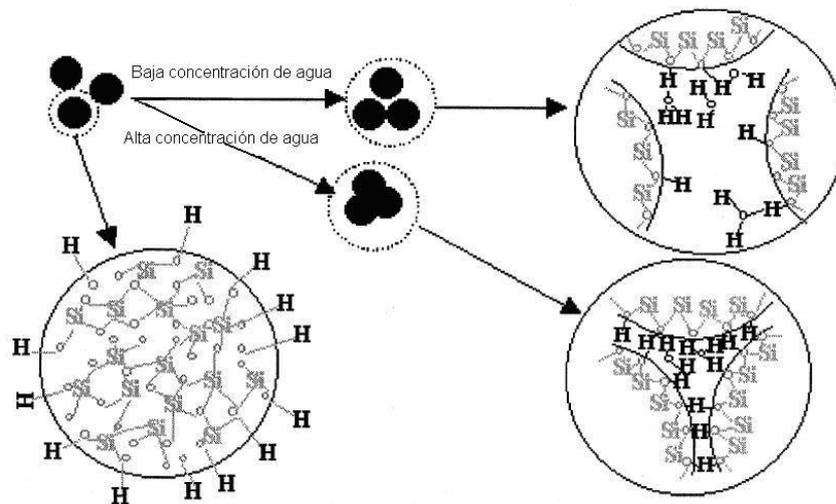


Figura 3.3. Concentración de OH en la superficie de  $\text{SiO}_2$  en función de la concentración de agua [13]

La Figura 3.4 muestra la SEM para partículas de sílice obtenidas a concentraciones altas de agua [13]. En ella se observan partículas aglomeradas de aproximadamente 120 nm, donde las partículas que forman el aglomerado son de 10 nm.

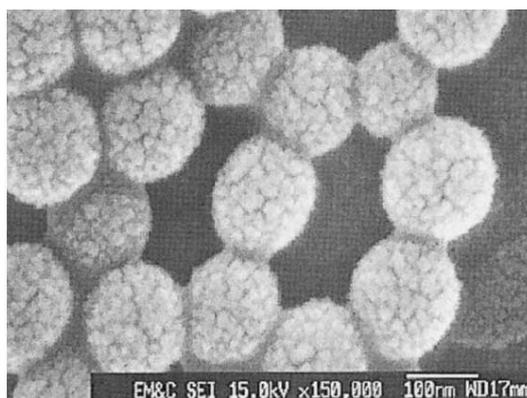


Figura 3.4. SEM para partículas de sílice coloidal obtenidas con alta concentración de agua [13].

### III.1.3 Mecanismo de Crecimiento de Partículas

Como ya se ha indicado, la síntesis de una sílice coloidal se basa en la hidrólisis y condensación de un precursor en un medio alcalino (catálisis básica), donde las partículas crecen en tamaño con el decrecimiento en número de partículas, mientras que en solución ácida o bien en solución básica con presencia de un floculante (sal), las partículas se agregan en redes tridimensionales formando un sólido desordenado que da lugar al gel, como lo muestra en el Esquema 3.1.

La Figura 3.5 muestra las diferentes etapas del crecimiento de las partículas. Este proceso se subdivide en tres. En la primera etapa I, ocurre la formación de los compuestos precursores a los núcleos, que son alcóxidos hidrolizados con grupos silanoles (dímeros, pequeños oligómeros lineales y cíclicos, etc.). Esta etapa es muy rápida y es seguida por la formación de las partículas madre o núcleos, etapa II, donde se forman los núcleos hasta alcanzar una concentración crítica de nucleación ( $C_N$ ).

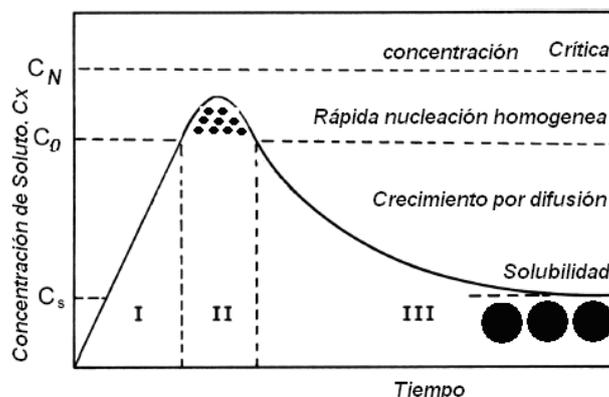


Figura 3.5. Proceso de crecimiento de las partículas [11]

Finalmente en la etapa III, se lleva a cabo el crecimiento final de las partículas. Este crecimiento depende de la solubilidad de las partículas en el disolvente, es decir de la concentración de saturación  $C_s$ , y ésta a su vez es función de la temperatura y el pH. Entonces ésta etapa se rige por factores de difusión, donde debajo de la concentración  $C_0$  las partículas más grandes precipitan y al redisolverse en el sistema, las partículas más pequeñas se depositan sobre éstas. El tamaño final de la partícula se obtiene cuando se llega a un equilibrio en el punto de la concentración de saturación  $C_s$ .

De acuerdo a este proceso, es imposible que se forme un solo tamaño de partícula por lo que los sistemas coloidales formados siempre presentarán una distribución de tamaño. Esto lleva a buscar técnicas de síntesis que permita reducir al mínimo la dispersión en el tamaño de la partícula. Por ejemplo, la síntesis usando la técnica de microemulsión [6,14-15] permite obtener partículas con tamaño en el rango de los nanómetros y con menor polidispersidad en el tamaño de la partícula. La concentración de agua y de  $\text{NH}_3$  en la microemulsión son factores que controlan la dispersidad y el tamaño de partícula [14]. La Figura 3.6A muestra partículas esféricas de sílice sintetizadas por sol-gel, con tamaño promedio de 230 nm y polidispersidad en el tamaño de 0.24. Sin embargo, usando la técnica de microemulsión (Figura 3.6B), se forman partículas de 141 nm y con índice de polidispersidad de 0.16 [14],

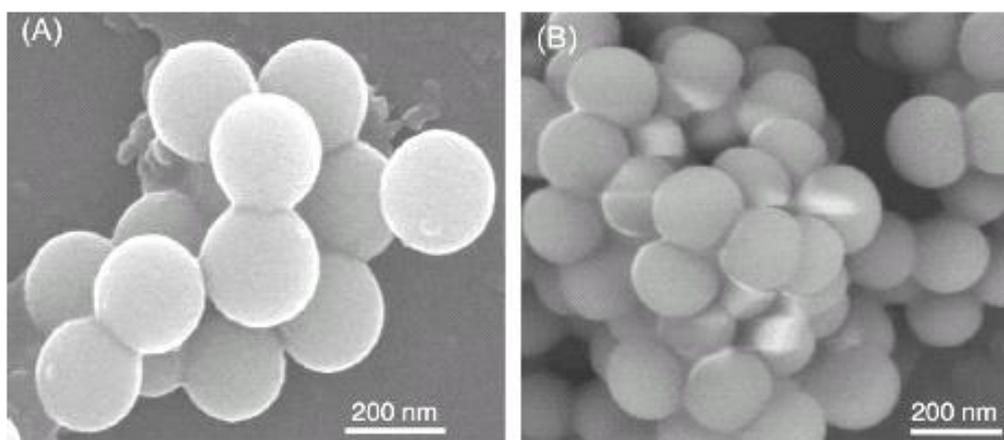


Figura 3.6. Partículas esféricas de sílice (A) sintetizadas por sol-gel (B) sintetizadas por microemulsión.

Por otro lado, Okuyama et.al. reportaron el uso del secado por spray de soluciones coloidales de sílica, como una buena alternativa para controlar el tamaño, dispersidad y cristalinidad, así como el depósito de metales nanoestructurados en éstas [16]. Otra

metodología que se ha utilizado para el control en el tamaño de partícula es la modificación en la superficie de la sílice [17-19].

Se han utilizado diferentes agentes modificadores para la superficie de la sílice. Tales modificadores se condensan con los grupos silanoles o alcóxidos existentes en la superficie de las nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  evitando el crecimiento de éstas o bien su agregación. Por ejemplo: Diaz y colaboradores [18] proponen la copolimerización del TEOS con el metiltrietoxisilano (MTEOS), donde la concentración del MTEOS es menor al del TEOS para obtener partículas con tamaño de 10-24 nm.

Otra metodología usada para el control en el tamaño de la partícula es el crecimiento de semilla, la cuál consiste en colocar en la solución partículas de sílice como son el aerosil, que funcionaron como núcleos. Entonces el alcóxido adicionado se hidroliza y condensa sobre la superficie del aerosil, por lo que el crecimiento de las partículas se ve controlado con la cantidad de alcóxido adicionado.

El procedimiento anterior, se realiza mediante la hidrólisis y polimerización del precursor en un sistema semi-batch [13]. En este caso, se adicionan inicialmente cierta cantidad del precursor para formar los núcleos madre y después de un tiempo, se adiciona el resto del alcóxido a velocidad controlada.

La Figura 3.7 muestra una curva de crecimiento de partícula en sistema batch (A) y semi-batch (B). En la curva A, la formación del número de núcleos es mayor lo que conduce a la formación de partículas con menor tamaño pero mayor distribución. Sin embargo, para el sistema semi-batch (B), la formación del número de núcleos es menor por lo que se obtienen partículas con mayor tamaño pero más monodispersas.

El control en la dispersidad y el tamaño de la partícula son importantes para la obtención de cristales coloidales con propiedades ópticas conocidos como cristales fotónicos [20-25]. Los cristales coloidales se obtienen a partir del auto ensamblaje de las partículas esféricas de sílice con tamaño entre 10-100 nm.

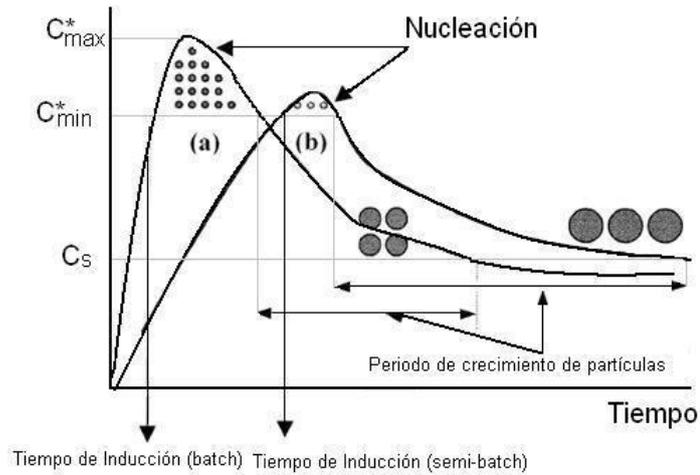
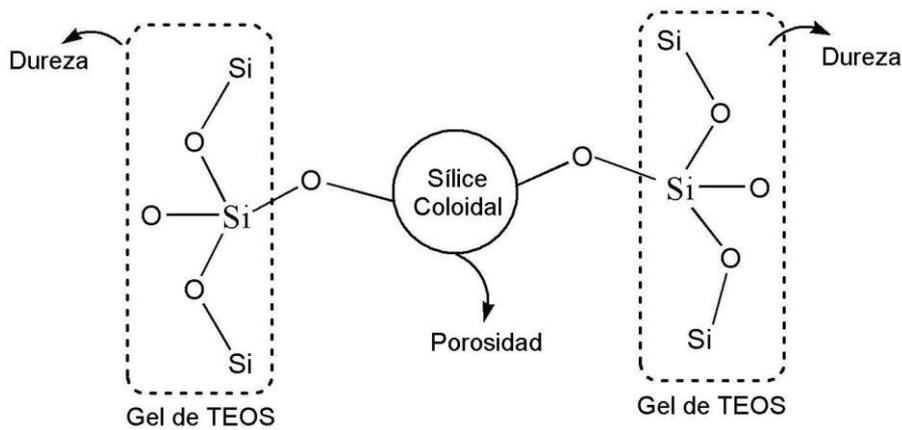


Figura 3.7. Efecto de la velocidad de alimentación en el tamaño de partícula [13]

El objetivo específico en esta sección del trabajo, es sintetizar partículas coloidales de sílice para posteriormente utilizarlas como aditivo que mejoren las propiedades de los geles de TEOS usados como consolidantes para piedra. Se pretende entonces la obtención de compósitos TEOS/Sílice coloidal con estructura similar a la mostrada en el Esquema 3.2, donde la adición de la sílice coloidal incrementa la porosidad en los geles base TEOS.



Esquema 3.2. Estructura propuesta para los compósitos TEOS/SiO<sub>2</sub>-ST

En esta sección, se discute la síntesis de la sílice coloidal a partir de la metodología propuesta por Stöber [1], considerando como principales variables para controlar el tamaño de la partícula la concentración de catalizador de hidrólisis (NH<sub>4</sub>OH) y la cantidad de agua de hidrólisis adicionada.

## III.2 Experimentación

### III.2.1 Síntesis de la sílice coloidal

La síntesis de la sílice coloidal se basó en una modificación del método de Stöber, en la cual se varió la relación molar de TEOS:NH<sub>4</sub>OH:H<sub>2</sub>O como se indica en la Tabla 3.1. Como precursor se utilizó tetraetóxisilano, TEOS (Fluka, >98%), que no recibió ningún tratamiento previo. El catalizador utilizado fue una solución de hidróxido de amonio, NH<sub>4</sub>OH al 25%, y como disolvente se utilizó etanol absoluto (Karal, 99%). La metodología de síntesis fue la siguiente: en un matraz con agitador magnético se adicionó 40 ml de EtOH y una cantidad de NH<sub>4</sub>OH, la mezcla se agitó por 2 min y después se adicionó el alcóxido. La solución se dejó agitar por 2 hr para después concentrarla a  $\frac{3}{4}$  partes de su volumen inicial en el rota-vapor.

La optimización de la cantidad de agua de hidrólisis y catalizador se obtuvo al variar la concentración de catalizador y la concentración de agua en la solución. El efecto de estas variables sobre el tamaño y forma de las partículas se evaluaron por microscopía electrónica de barrido. En la Tabla 3.1 indica sólo algunas de las soluciones utilizadas.

Tabla 3.1. Condiciones utilizadas en la síntesis de sílice coloidal

	Relación Molar TEOS:NH <sub>4</sub> OH:H <sub>2</sub> O	Observaciones
SC1	1:2:5	La solución se secó a 60 °C. Se obtiene un sólido transparente. Al estudiar por MEB se observó la formación de partículas gel.
SC2	1:1:30	La solución se secó haciendo un intercambio del agua por n-Butanol. Se obtienen partículas esféricas con partículas de gel.
SC3	1:1.8:10	La solución se secó a 60 °C. Se obtiene una solución blanca formada por partículas esféricas.

La caracterización de las partículas se realizó en el sólido obtenido a partir del secado de las soluciones sintetizadas.

### III.2.2 Caracterización de la Sílice Coloidal

#### III.2.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido

La morfología y tamaño de las partículas se estudio en un microscopio electrónico de barrido LAICA S-420σ. Los sólidos obtenidos se suspendieron en etanol. Esta solución

se colocó en los portamuestras para formar una película fina a la cuál se le realizó un recubrimiento de oro.

### **III.2.2.2 Potencial-Z**

La determinación del tamaño de partícula y distribución del tamaño de partícula se efectuó mediante técnicas electroacústicas. De igual manera, se determinó el potencial Z de las partículas de sílice obtenidas. Usando soluciones al 1%w del sólido utilizando como electrolito KCl (2 mM). Las mediciones se realizaron en un Colloidal Dynamics AcoustoSizer II s/m Flow-through System.

### **III.2.2.3 Determinación de propiedades texturales**

Las propiedades texturales de la sílice coloidal sintetizada se obtuvieron a partir del análisis de las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K. Antes de realizar la medición, las muestras fueron desgasificadas a 100 °C y 7 µmHg por toda la noche. El área superficial del material se determinó a partir del método de BET (Bernull-Elmer-Teller). El volumen poroso así como la distribución y tamaño promedio de poro de desorción fueron evaluados a partir del método BJH (Barrett-Joyner-Halenda), utilizando el software del equipo.

### **III.2.2.4 Espectroscopia infrarrojo (IR-TF)**

Por espectroscopia de infrarrojo se estudió la red de sílice formada en la sílice coloidal sintetizada. Los espectros se obtuvieron en un equipo Perkin-Elmer Spectrum 100, en pastilla de KBr midiendo de 4000-400 cm<sup>-1</sup>, 32 scans y resolución de 4 cm<sup>-1</sup> con detector DTGS.

### **III.2.2.5 RMN <sup>29</sup>Si en Estado Sólido**

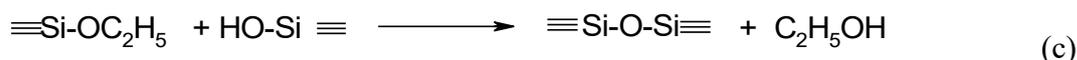
Por RMN MAS y CP-MAS de <sup>29</sup>Si se estudió el ambiente químico de los silicios presentes en la estructura de la sílice coloidal sintetizada. Se utilizó un equipo Varian Unity Plus de 300 MHz, operando a 59.58 HZ. Se utilizó un d1= 30s, nT=9000 para los

espectros obtenidos por MAS y un  $d1 = 6$  s y  $nT = 9000$  para los CP-MAS. Usando un rotor de nitruro de silicio y un giro promedio de 4 000 rpm.

### III.3 Discusión de Resultados

#### III.3.1 Modificación del método de Stöber para la síntesis de la sílice coloidal

La concentración molar de agua ( $h = \text{moles agua/moles de alcóxido}$ ) para que se lleve a cabo la hidrólisis total del alcóxido estequiométrica es de  $h=4$  (Esquema 3a). Sin embargo, dado que el agua es un subproducto en la reacción (Esquema 3b), teóricamente se considera un valor de  $h=2$  para que ocurra la hidrólisis total del alcóxido. El valor de  $h$  que se utilizó, fue siempre mayor al estequiométrico o teórico necesario para llevar a cabo la hidrólisis total del TEOS. Debe hacerse notar, que el enlace siloxano también es formado a partir de la reacción de condensación de alcohol (Esquema 3c). Las tres reacciones ocurren de manera simultánea durante el proceso de gelificación del alcóxido de silicio.



Esquema 3. Reacciones Sol-Gel para los alcóxidos de silicio. (a) Hidrólisis total (b) Condensación de agua (c) Condensación de alcohol.

La relación molar de TEOS:  $\text{NH}_4\text{OH}$ :  $\text{H}_2\text{O}$  empleada para formar las partículas esféricas de sílice coloidal fue de 1:1.8:10. Bajo estas condiciones, la formación de las partículas es rápida. Se parte de una solución homogénea transparente e incolora, que en pocos minutos adquiere un color azulado y en segundos cambia a un color blanco. Los cambios de color observados probablemente se deben a la formación de los núcleos (partículas con tamaño en el rango de los nanómetros) y al crecimiento de estos. Donde el color azul probablemente corresponde a los núcleos dispersos en la solución que actúan de forma similar a un cristal fotónico, según va ocurriendo el crecimiento de estas partículas este fenómeno se pierde observando un color blanco en la solución.

#### III.3.2 Caracterización de la sílice coloidal

##### III.3.2.1 Estructura de la $\text{SiO}_2$ -ST: Análisis por IR-TF y RMN de $^{29}\text{Si}$ (MAS y CP-MAS)

La caracterización de la sílice coloidal por IR-TF indicó la formación de una red de SiO<sub>2</sub> con grupos alcóxidos, Si-OR, sin hidrolizar ni condensar. Se observaron las bandas a 3456 cm<sup>-1</sup>(ν, stretching) y 1638 cm<sup>-1</sup>(δ, bending) del agua adsorbida en la superficie. A 2934cm<sup>-1</sup> (ν, asymmetric stretching) y 1366 cm<sup>-1</sup> (δ, bending) se encontraron las bandas de C-H de los Si-OR grupos sin hidrolizar [26,27]. Además, señales correspondiente a los grupos Si-OH (570 cm<sup>-1</sup> (ν, stretching)) y las correspondientes a Si-O-Si (1079 cm<sup>-1</sup>( ν, asymmetric stretching), 945 cm<sup>-1</sup> (ν, symmetric stretching) y 455 cm<sup>-1</sup>(δ, bending)).

Por RMN de <sup>29</sup>Si (Mas y CP-MAS), se observó una estructura de sílice poco condensada. La Figura 3.9 muestra un espectro típico para la sílice coloidal obtenida.

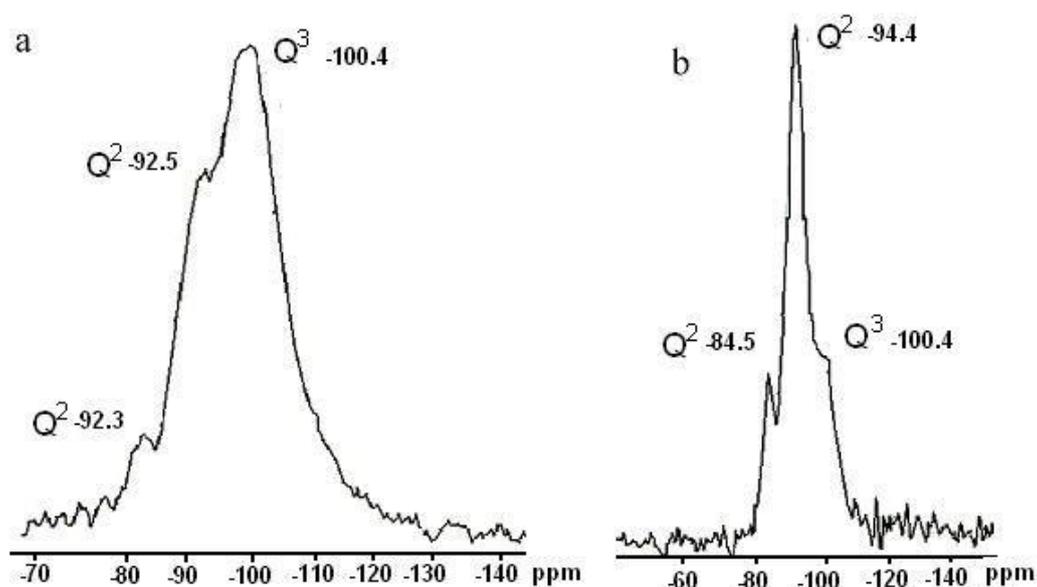


Figura 3.9. a) RMN <sup>29</sup>Si-MAS en sólidos para sílice coloidal y b) RMN <sup>29</sup>Si-CPMAS

Se utilizó la nomenclatura de Q<sup>n</sup> (donde n es el número de enlaces Si-O-Si formados en la estructura del silicio) para describir el ambiente químico que se encuentra alrededor del Si [28,29]. Por ambas técnicas, se observan los grupos Q<sup>2</sup> y Q<sup>3</sup> que indican la presencia de grupos de alcóxidos sin hidrolizar, es decir la formación de partículas de sílice poco condensadas. Esto es favorable ya que los grupos Si-OR, son potencialmente reactivos y pueden interactuar con el TEOS en las formulaciones de consolidantes.

### III.3.2.2 Análisis Textural de la sílice coloidal

Uno de los objetivos de este trabajo, es utilizar la sílice coloidal sintetizada como un aditivo para mejorar las propiedades de los geles depositados por el TEOS. El propósito es utilizar este aditivo para sintetizar compósitos de TEOS/sílice coloidal, permitiendo la formación de geles porosos. En la Tabla 3.2 se muestra las características de textura para diferentes sílices sintetizadas.

Tabla 3.2. Propiedades texturales de la sílice coloidal sintetizada.

	Propiedades Textural			Observaciones
	A <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	dp(nm)	
SiO <sub>2</sub> -A	110,06	0,182	6,3	Solución comercial de Aldrich secada a 80 °C . Da un sólido blanco opaco (material mesoporoso).
SC1	599,23	0,534	3,4	Solución coloidal transparente, que se secó en el rotavapor. Sólido tipo gel fino (material mesoporoso).
SC2	286,49	0,469	6,3	Solución coloidal transparente, se intercambia el agua por n-BuOH para secar. El sólido obtenido es blanco y opaco (material mesoporoso). Se observan la formación de esferas y sólido de morfología irregular.
SC3	13,69	0,07	20,2	Da una solución blanca formada de partículas esféricas, que fue secada a 80 °C.

La sílice obtenida a partir de una solución coloidal comercial y la SC1 mostraron tener área superficial grande. Ambas son sólidos mesoporosos. Por otro lado, la sílice coloidal SC3 presentó baja porosidad y morfología esférica.

### III.3.2.3 Estudio de la morfología y tamaño de la sílice coloidal sintetizada por microscopía electrónica de barrido.

Por SEM se ha caracterizado la morfología y el tamaño de la sílice coloidal. La Figura 3.10 muestra la SEM para las diferentes soluciones coloidales sintetizadas. La solución SC1 mostró la formación de un sólido tipo gel sin morfología definida pero con una A<sub>BET</sub>=599 m<sup>2</sup>/g, es un sólido mesoporoso. Al incrementar la concentración de agua, se empezaron a formar partículas esféricas, como lo muestra SC2. Sin embargo, en este material se observan tanto partículas esféricas como partículas gel, con la disminución en la porosidad. El área superficial fue de 286 m<sup>2</sup>/g.

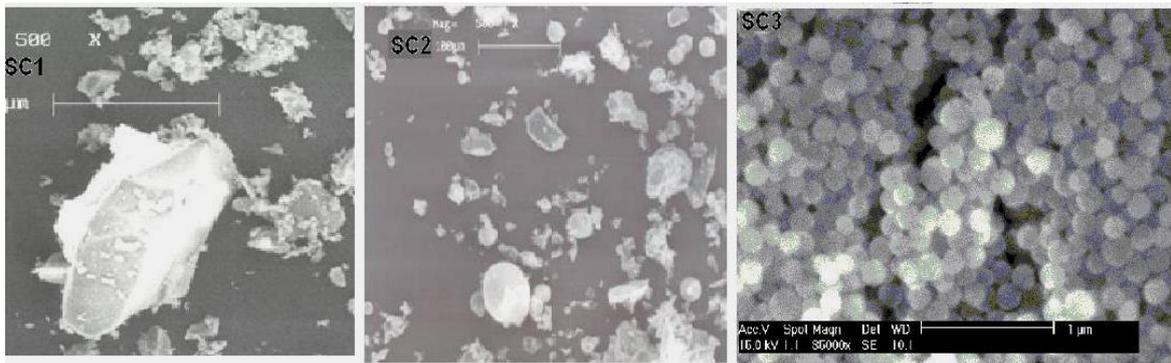


Figura 3.10. SEM para diferentes sílices coloidales obtenidas por la modificación del método de Stöber.

Las mejores condiciones encontradas para la formación de partículas esféricas fueron las reportadas en SC3. Este material está conformado sólo por partículas esféricas con un diámetro promedio de  $180 \pm 0,24$  nm. Se observaron partículas con diámetro menor de 130 nm y diámetro mayor de 210 nm. Son partículas densas con una  $ABET=13$  m<sup>2</sup>/g.

### III.3.2.4 Determinación del potencial Z y tamaño de partícula para la sílice coloidal sintetizada.

El potencial Z de una partícula se refiere al potencial generado en la superficie de interfase (superficie de corte) del sólido. La distribución del potencial en las partículas determina la energía de interacción entre ellas. Esta técnica permite determinar el tamaño de partícula de un sólido disperso en un medio. Cuando las partículas coloidales se encuentran en suspensión en un medio electrolítico, se forma una distribución de carga en la superficie del sólido. Debido a que las partículas se encuentran cargadas, entonces al aplicar un campo eléctrico conocido estas adquieren movilidad, lo que constituye el fenómeno de electroforesis.

La movilidad de las partículas depende del tamaño. Las partículas de menor tamaño presentan movilidad a frecuencias bajas y las de mayor tamaño a frecuencias altas. La Tabla 3.3 muestra los resultados que se obtuvieron en la determinación del tamaño de partícula para diferentes muestras de sílice sintetizadas.

Tabla 3.3. Resultados de potencial Z para las soluciones de sílice coloidal sintetizadas.

Muestra	$\zeta_{\text{smoluchowski}}$	Conductividad (S/m)	$d_{\text{ESA}}$ (nm)
SC1	-5.1 mV	0.0178	---
SC2	-9.8 mV	0.0141	373
SC3	-62.2 mV	0.0143	235

El valor de potencial Z para SC3 fue de -62mV, un valor de potencial repulsivo [2,30]. Esto indica que las partículas de sílice esférica se encuentran dispersas y no formando aglomerados. En SC1 y SC2 el potencial Z se encuentra en valores de potencial atractivo, lo que indica la formación de partículas aglomeradas, las cuales se observan en la SEM como vidrios o partículas gel.

Por otra parte, el tamaño de partícula para SC3 obtenido a partir de mediciones electroacústicas ( $d_{\text{ESA}}$ ) es mayor al observado por SEM. El diámetro promedio observado por SEM fue de 180 nm, mientras que el medido por ESA fue de 235 nm. Esta última técnica es menos exacta que la microscopía electrónica de barrido. Sin embargo, debido a su sencillez resulto ser una metodología ideal para pre-caracterizar el tamaño de las partículas de sílice obtenidas durante la optimización de la síntesis.

### III.4 Conclusiones Capitulo III

Las variables que controlan el crecimiento de las partículas coloidales son la cantidad de agua de hidrólisis y catalizador ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) adicionados. Una concentración grande de ambos acelera la velocidad de condensación promoviendo la formación de partículas esféricas. Las condiciones óptimas encontradas para la obtención de partículas esféricas de sílice con tamaño promedio de 180 nm fueron las relaciones molares de 1:1.8:10 de  $\text{TEOS}:\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ .

Estas condiciones de síntesis conducen a la formación de partículas densas no porosas y poco condensadas. La concentración de grupos Si-OR en la superficie de la  $\text{SiO}_2\text{-ST}$  se corroboró por RMN  $^{29}\text{Si}$  (MAS y CP-MAS), donde se observaron de manera cualitativa importantes concentraciones de estos grupos. La presencia de grupos Si-OR y Si-OH en la superficie permiten suponer que estas partículas podrían copolimerizarse con el TEOS formando compósitos de TEOS/sílice coloidal.

Por otro lado, se obtienen partículas con potenciales  $Z$  repulsivos. Lo que permite suponer la dispersión de esta sílice coloidal en la estructura de los geles de compósitos (TEOS/sílice coloidal), usando disolventes como etanol será prácticamente uniforme. A partir de estos datos, se puede considerar que este aditivo modificará homogéneamente las propiedades de los compósitos TEIS/ $\text{SiO}_2\text{-ST}$ .

### III.5 Bibliografia

1. W. Stober and A. Fink;E. Bohn, **Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range**, *J. Coll. Int. Sci.* (1968) 26, 62-69
2. J.Brinker, G.W. Scherer, **Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing**, Academic Press INC. San Diego CA, USA (1990)
3. D.L Green, J.S. Lin, Y-F. Lam, et.al. **Size, volume fraction and nucleation of Stöber silica nanoparticles**, *J. Coll. Int. Sci.* (2003) 266, 346-358.
4. D.L. Green, J.S. Jayasundara, Y.F. Lam, et.al. **Chemical reaction kinetics leading to the first Stöber silica nanoparticles: NMR and SAXS investigation**, *J. Non-Cryst. Sol.* (2003), 315 (1-3), 166-179.
5. M. Jasiorski, K. Maruszewski, W. Strek, **Optical behavior of sol-gel derived photonic structures formed by submicron silica spheres**, *Materials Science* (2002) 20,51-56
6. J. Esquena, Th.F. Tadros, K. Kostarelos, et.al. **Preparation of narrow size distribution silica particles usin microemulsions**, *Langmuir* (1997) 13, 6400-6406.
7. H. Okudera, A. Hozumi, **The formation and growth mechanisms of silica thin film and spherical particles through the Stöber process**, *Thin solid films* (2003) 434, 62-68.
8. M. Megens, C.M. Van Kats, P. Bosecke et.al. **In situ characterization of colloidal spheres by synchrotron small angle X ray scattering**, *Langmuir* (1997) 13, 6120-6129.
9. R.K. Iler, **The chemistry of silica**, 1<sup>a</sup> Ed. John Wiley & Sons, INC. New York (1979)
10. L.L. Hench, J. West, **The sol-gel process**, *Chem. Rev.* (1990) 90,33-72
11. Y. Xu, D. Wu, Y. Sun et.al. **A new study on the kinetics of Stöber síntesis by in-situ liquid <sup>29</sup>Si NMR**, *J. Sol-Gel Sci. Techn* (2007) 42, 13-20.
12. VK. La MER; **Nucleation in phase transitions**, *Ind. Eng. Chem.* (1952) 44, 1270-1277
13. S.K.Park, K.D. Kim, H.T. Kim; **Preparation of silica nanoparticles: determination of the optimal synthesis conditions for small and uniform particles**, *Colloid and Surfaces* (2002) 197, 7-17

14. I. Abarkan, T. Doussineau, M. Smaïhi, **Tailored macro/microstructural properties of colloidal silica nanoparticles via microemulsion preparation**, *Polyhedron* (2006), 25, 1763-1770.
15. G. Zhang, Y. Yu, X. Chen, et.al. **Silica nanobottles templated from functional polymer spheres**, *J. Coll. Int. Sci.* (2003) 263, 467-472.
16. K. Okuyama, I.W. Lenggoro, **Preparation of nanoparticles via spray route**, *Chem. Eng. Sci.* (2003) 58, 537-547.
17. R.D. Badley, W.T. Ford, F.J. McEnroe, et.al. **Surface modification of colloidal silica**, *Langmuir* (1990) 6, 672-801.
18. M.A.S. Pedroso, M.L. Dias, C. Azuma, et.al. **Hydrocarbon dispersion of nanospherical silica by sol-gel process. 2. Alkoxysilane copolymerization**, *Coll. Polym. Sci.* (2003) 281 (1), 19-26.
19. Y.S. Chung, S.A. Song, S.B. Park, **Hydrophobic modification of silica nanoparticle by using aerosol spray reactor**, *Coll. Surfaces A: Phys. Eng. Asp.* (2004) 236, 73-79.
20. C. Wang, Y. Zhang, L. Dong, **Two dimensional ordered arrays of silica nanoparticles**, *Chem. Mater.* (2000) 12, 3662-3666
21. K. Shibata, T. Yamamoto, M. Kurita, et.al. **Photon trapping by the internal bragg reflection of colloidal crystals**, *Coll. Polym. Sci.* (2006) 284, 688-693.
22. T. Okubo, **Conventional, sedimentation and drying dissipative structures of ethanol suspension of colloidal silica (110 nm in diameter) spheres**, *Coll. Polym. Sci.* (2006) 285, 225-231.
23. Y. Yamada, T. Nakamura, M. Ishi, et.al. **Reversible control of light reflection of a colloidal crystal film fabricated from monodisperse mesoporous silica spheres**, *Langmuir* (2006) 22, 2444-2446.
24. Y.K. Koh, C.C. Wong, **In situ monitoring of structural changes during colloidal self-assembly**, *Langmuir* (2006) 22,897-900.
25. M. Kumoda, M. Watanabe, Y. Takeoka, **Preparations and optical properties of ordered arrays of submicron gel particles: interconnected state and trapped state**, *Langmuir* (2006) 22, 4403-4407.
26. I.K. Battisha, A.El Beyall, S.Abd et.al. **Development of the FTIR properties of nano-structure silica gel doped with different rare elements, prepared by sol-gel route**, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* (2007) 41, 129-137

27. M. Stefanescu, M. Stoia, O. Stefanescu, **Thermal and FT-IR study of the hybrid ethylene-glycol–silica matrix**, *J Sol-Gel Sci Techn* (2007) 41,71–78
28. M. Brook **Silicon in Organic, Organometallic and Polymer Chemistry**. Wiley & Sons Inc., New York. (2000)
29. J. Cervantes, G. Mendoza-Díaz, DE. Álvarez-Gasca, et.al. **Application of  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  magic angle spinning nuclear magnetic resonance to studies of the building materials of historical monuments**, *Solid State Nucl Magn Reson* (1999) 13, 263-269.
30. M. Sameti, G. Bohr, M.N.V.R. Kumar, et.al. **Stabilization by freeze drying of cationically modified silica nanoparticles for gene delivery**, *Int. J. Pharm.* (2003) 266, 51-60.

## CAPITULO IV

### Estudio de formulaciones de compósitos TEOS/SiO<sub>2</sub>-ST

#### IV.1 Aspectos a Considerar

##### IV.1.1 Uso de la sílice coloidal en la modificación de formulaciones de consolidantes para materiales pétreos.

En capítulo 1 se han revisado las propiedades que imparte el DBTL a los xerogeles de TEOS cuando dicho catalizador es utilizado en el proceso de policondensación, así como el efecto que tiene el disolvente en ellas. Se ha demostrado que el disolvente puede modificar de manera importante las propiedades del gel. Sin embargo, la influencia de éste no llega a ser tal, como para formar materiales lo suficientemente porosos que permitan que la presión capilar y las diferencias de presión capilar que se genera en la etapa de secado sean lo suficientemente bajas como para inducir la formación de geles permeables y monolíticos.

Como ya se ha indicado en la introducción de este trabajo una alternativa para mejorar las propiedades de los xerogeles de TEOS-DBTL usados en el campo de la consolidación, ha sido la adición de partículas de óxidos inorgánicos (PMC) al TEOS. Estas formulaciones tienen como objetivo la formación de materiales tipo compósitos (TEOS/PCM) [1-3]. Por otro lado, con el fin de controlar la porosidad en los geles de TEOS, se ha propuesto la adición de aerosil a soluciones sol del TEOS [4-5]. Así bien, con el objetivo de controlar mejor la porosidad de los geles de TEOS y con ello disminuir la magnitud de la presión capilar generada en la etapa de secado, se ha propuesto el uso de surfactantes como un diseñador de porosidad [6,7]. El surfactante usado es un amina primario (n-octilamina), donde la interacción entre la sílice y la plantilla sea vía puentes de hidrógeno permitiendo su eliminación de la red de sílice por evaporación [8].

Por otro lado, la síntesis de aerogeles de TEOS libres de fractura utilizando un secado a condiciones ambiente ha sido recientemente investigada por Howang y colaboradores [9,10]. Ellos reportaron la síntesis de vidrios a partir de TEOS-sílice coloidal y trimetil

clorosilano, donde la  $\text{SiO}_2$  coloidal se obtiene a partir de silicato de sodio. El contenido de sílice coloidal es del 4-10% en peso. Se formaron aerogeles con densidades del 0.13-0.16  $\text{g/cm}^3$  y área superficial de 675  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Otra estrategia que permite evitar el colapso de los poros en los geles es la copolimerización del TEOS con organosilanos. En este caso, los grupos  $\text{R-Si}\equiv$  sobre la superficie del gel evitan la sinterización del material durante la evaporación del disolvente permitiendo la formación de aerogeles a través del secado a condiciones ambientales [11,12].

#### IV.1.2 Efecto de la sílice coloidal como consolidante para piedra

Zendri y colaboradores [13] han estudiado la eficiencia de la sílice coloidal como consolidante para piedra. En su trabajo reportan el efecto de 3 consolidantes diferentes (sílice coloidal, TEOS y silicato de sodio) al tratar un mortero base  $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$  (cuarzo), siendo la concentración de cuarzo en el mortero la base para que se lleve a cabo una consolidación efectiva. Se concluye de este estudio, que la sílice coloidal es el consolidante que más penetra y modifica la porosidad del material sin incrementar la dureza de las probetas consolidadas.

Los trabajos anteriores, permiten considerar a la sílice coloidal como un buen aditivo para mejorar las propiedades de geles obtenidos de la polimerización del TEOS catalizado por DBTL. Adicionalmente se ha observado que, los alcóxidos de silicio no logran consolidar poros grandes en la roca, más específicamente los macroporos ó poros con tamaño mayor a las 50  $\mu\text{m}$ . La Figura 4.1 muestra una SEM de una superficie de roca consolidado con TEOS. Se adicionó fluorocromo al consolidante para facilitar la observación del gel depositado en la roca [14].

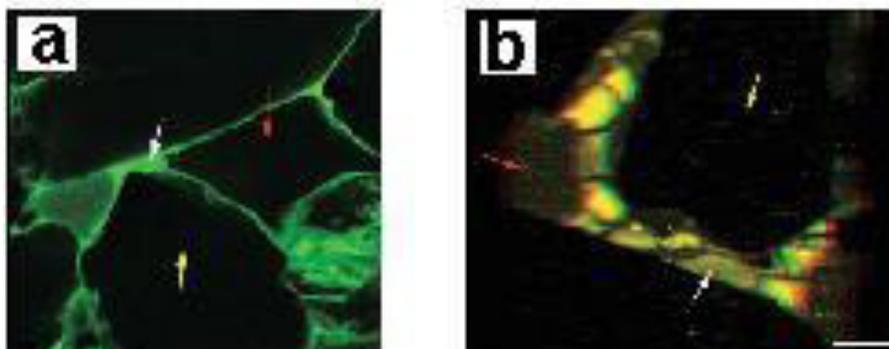
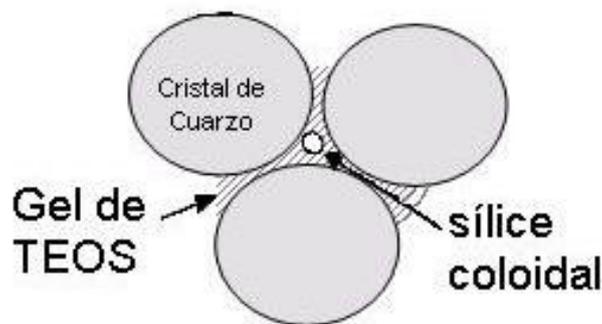


Figura 4.1. Resultados de la SEM para la consolidación de macroporos con alcóxidos de silicio [16]  
En estas microscopias, se observa claramente como el alcóxido no logra consolidar por completo los macroporos del material (Figura 4.1a), además de formar un gel muy delgado y altamente fracturado (Figura 4.1b). Ha sido bien reportado que alcóxidos de silicio solo consolidan los microporos de las rocas. Esto ocasiona que después del tratamiento se forman zonas de diferente porosidad, alterando con ello la porosidad original.

En esta sección, se estudia la adición de la sílice coloidal sintetizada en el laboratorio por la modificación del método de Stöber a formulaciones de consolidantes base alcóxidos de silicio, es decir la síntesis de compocitos de TEOS/SiO<sub>2</sub>-ST. Se utilizó la sílice obtenida con el método SC3 (Tabla 3.1), a la cual se le denomina como SiO<sub>2</sub>-ST. El objetivo de la adición de estas partículas es mejorar la porosidad en los geles de TEOS cuando el proceso sol-gel es catalizado por el DBTL.

Por otra parte, debido a que la sílice coloidal sintetizada son partículas esféricas con diámetro promedio de 180 nm, se propone aquí que la adición de éstas en las formulaciones de consolidantes puede reducir el tamaño de los macroporos del material pétreo permitiendo un mejor proceso de consolidación en la roca. Es decir, su función sería la de rellenar los huecos de tal forma que se disminuya el tamaño de los poros, como lo muestra el Esquema 4.1. Los poros formados ahora de menor tamaño se consolidarían con el TEOS, resultando un mejor proceso de consolidación.



Esquema 4.1. Consolidación de macroporos base TEOS/SiO<sub>2</sub> coloidal

Basándonos en los trabajos publicados y en los resultados obtenidos de la caracterización de los geles de TEOS-DBTL, ahora se estudia el efecto de la sílice coloidal como un aditivo para mejorar las propiedades de dichos geles (porosidad, grado

de condensación y elasticidad), cuando son sintetizados en los mismos disolventes (etanol, MEK y acetona), utilizados en la síntesis de geles de TEOS (revisados en el Capítulo I). En la síntesis de estos materiales se utilizó DBTL como catalizador.

De igual manera que en el estudio de los xerogeles de TEOS, los compósitos de TEOS/SiO<sub>2</sub>-ST se caracterizaron por diferentes técnicas y se realizó un estudio por reología de las formulaciones en su etapa de sol a gel. En estos materiales, el estudio por reología tiene como fin conocer la estabilidad de la SiO<sub>2</sub>-ST adicionada durante el proceso de gelificación del alcóxido y los cambios que se manifiestan en el módulo de elasticidad.

## IV.2 Experimentación

### IV.2.1 Síntesis de compósitos TEOS/SiO<sub>2</sub>-ST

En la síntesis de los compósitos, se utilizó la sílice coloidal sintetizada por la modificación del método de Stöber (SiO<sub>2</sub>-ST) [15-17]. Las soluciones sol de los compósitos se prepararon mezclando los soles de TEOS descritos anteriormente con diferentes volúmenes de la solución de sílice coloidal, como se indican en la Tabla 4.1. La concentración de TEOS/SiO<sub>2</sub>-ST se calculó asumiendo la completa hidrólisis y condensación del TEOS. En la tabla se muestran dos tipos de formulaciones, C1 que representa los compósitos sintetizados con el 5% W de sílice coloidal y C2 que representa los obtenidos con mayor contenido de sílice (30%W). Las condiciones bajo las cuales se realizaron la gelificación y secado de los compósitos fueron las mismas descritas anteriormente para los xerogeles base TEOS (Capítulo I).

Tabla 4.1. Síntesis de Compósitos TEOS/SiO<sub>2</sub>-ST

	% Peso		Volumen (mL) para 3g de TEOS			
	TEOS	SiO <sub>2</sub> -ST	SiO <sub>2</sub> -ST	EtOH	MEK	Acetona
C1-EtOH	95	5	0.5 (0.046 g)	3		
C1-ME	95	5	0.5 (0.046g)	1.5	1.5	
C1-MA	95	5	0.5 (0.046g)		1.5	1.5
C2-EtOH	70	30	3.7 (0.37 g)	3		
C2-ME	70	30	3.7 (0.37g)	1.5	1.5	
C2-MA	70	30	3.7 (0.37 g)		1.5	1.5

### IV.2.2 Caracterización de Compósitos TEOS/SiO<sub>2</sub>-ST

La caracterización de los compósitos de TEOS/SiO<sub>2</sub>-ST se realizó utilizando las mismas técnicas y condiciones que las desarrolladas para los xerogeles de TEOS (Capítulo I).

### IV.2.3 Estudio por Reología de los Compósitos TEOS/SiO<sub>2</sub>-ST

Se prepararon las soluciones sol de los compósitos como se ha descrito. Esas soluciones fueron colocadas en un reómetro Modular Compact Rheometer, Physica MCR 300 con control de temperatura Viscotherm VT2. Se utilizó la geometría de doble gap DG-26 y una temperatura constante de 45°C. Sólo se realizaron ensayos de oscilación a

diferentes tiempos usando el 1% de deformación constante (zona viscoelástica lineal) y rampa logarítmica de frecuencias de 1-10 Hz.

### IV.3 Discusión de Resultados

#### IV.3.1 Caracterización de la Porosidad de los Compocitos TEO/SiO<sub>2</sub>-ST

La sílice coloidal utilizada en la síntesis de los compocitos fueron partículas esféricas de 180 nm de diámetro de partícula (determinado por SEM, Figura 4.2) y con muy baja porosidad (volumen de poro = 0.070 cm<sup>3</sup>/g; S<sub>BET</sub> = 13.7 m<sup>2</sup>/g). La Tabla 4.2 resume las propiedades texturales de los compósitos de TEOS/SiO<sub>2</sub>-ST sintetizados en los diferentes disolventes que se estudiaron en la sección anterior. Etanol como disolvente prótico y las mezclas de MEK/acetona y MEK/etanol como disolventes apróticos.

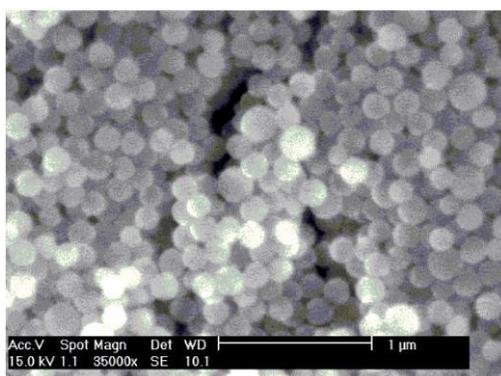


Figura 4.2. MEB para la sílice coloidal (SiO<sub>2</sub>-ST) usada en la síntesis de compocitos TEOS/SiO<sub>2</sub>-ST.

Como puede observarse, la adición de la sílice coloidal mejora la porosidad de los xerogeles de TEOS, cuando se usó en su proceso de polimerización el DBTL como catalizador. La adición de estas partículas permite la formación de micro hasta mesoporos, según se incrementa su concentración en la red del sólido.

Tabla 4.2. Propiedades texturales de compocitos TEOS/SiO<sub>2</sub>-ST

	% Peso		Propiedades Texturales		
	TEOS	SiO <sub>2</sub> -ST	S BET (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de Poro (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro de Poro (nm)
SiO <sub>2</sub> -ST		100	13.7	0.070	2.0
C1-EtOH	95	5	269.8	0.271	2.1
C1-ME	95	5	131.7	0.081	2.4
C1-MA	95	5	93.5	0.060	2.5
C2-EtOH	70	30	581.9	0.456	3.1
C2-ME	70	30	457.0	0.308	2.6
C2-MA	70	30	463.6	0.280	2.4

En la Figura 4.3 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> para estos materiales y para la sílice coloidal utilizada (SiO<sub>2</sub>-ST). Los compósitos sintetizados con

el 5% de SiO<sub>2</sub>-ST mostraron ser materiales microporosos (Isoterma tipo I, Figura 4.3a), prácticamente sin lazo de histéresis; mientras que con el 30% de SiO<sub>2</sub>-ST se obtuvieron materiales mesoporosos (isotermas tipo IV, Figura 4.3b) con un lazo de histéresis tipo H2, el cual se observa en materiales formados por agregados de partículas.

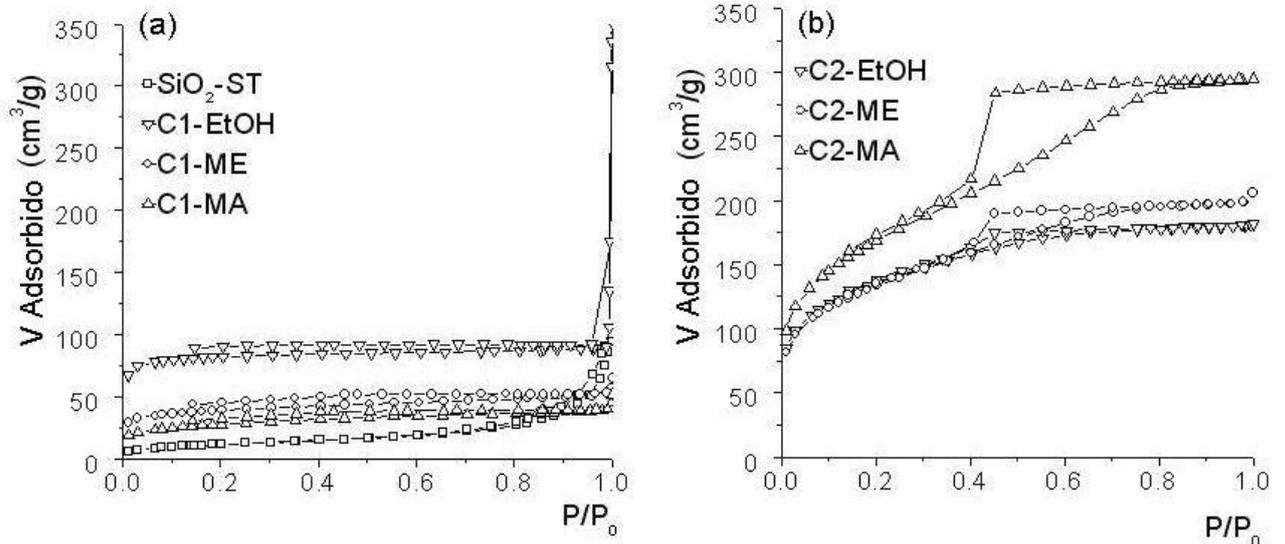


Figura 4.3. Isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> para composites a) 5% SiO<sub>2</sub>-ST b) 30% SiO<sub>2</sub>-ST

De acuerdo a estos resultados observados el efecto del disolvente sobre la porosidad de los compósitos es evidente. Ambos compósitos sintetizados con el 5 y 30% SiO<sub>2</sub>-ST mostraron mayor porosidad cuando se sintetizaron en etanol. Sin embargo, el cambio en la porosidad de estos materiales no se puede atribuir a la porosidad de la SiO<sub>2</sub>-ST adicionada, como se ha reportado en la síntesis de compocitos de TEOS/aerosil [4,5], donde el aerosil tiene un áreas superficial de 50m<sup>2</sup>/g. La SiO<sub>2</sub>-ST adicionada fueron partículas densas no porosas ( $V_p = 0.070 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), entonces se ha considerado que estas partículas actúan como núcleos sobre los cuales el TEOS polimeriza.

Se ha sugerido que los cambios en la porosidad se deben a los mecanismos de agregación que intervienen entre el TEOS polimerizado y las partículas coloidales adicionadas. Además de que el tipo de disolvente puede modificar estos procesos de agregación y formación del gel modificando sus propiedades.

### IV.3.2 Estructura de los compósitos TEOS/SiO<sub>2</sub>-ST: Análisis por TGA/DTA, IR-TF y MFA

El estudio de la estructura química de estos materiales se realizó por medio del análisis térmico (TGA/DTA), espectroscopía de IR-TF y microscopía de fuerza atómica. Los estudios se realizaron en los compósitos obtenidos con el mayor porcentaje de sílice coloidal (30% de SiO<sub>2</sub>-ST), con el objetivo de observar con mayor claridad el efecto de las partículas coloidales de sílice adicionadas. Los resultados de IR-TF fueron similares a los obtenidos en los xerogeles base TEOS. El compósito con mayor concentración de agua fisisorbida y grupos Si-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> sin condensar fue el sintetizado en etanol. En la Figura 4.4a se comparan los TGA para los compósitos con el 30 % de SiO<sub>2</sub>-ST (C2-solvente). El mayor grado de condensación analizado de acuerdo al valor de rendimiento cerámico (RC), lo mostró el compósito sintetizado en disolventes apróticos (C2-MA). En C2-MA se forma hasta un 80.8% de SiO<sub>2</sub>, mientras que en C2-EtOH sólo se obtiene un 54%.

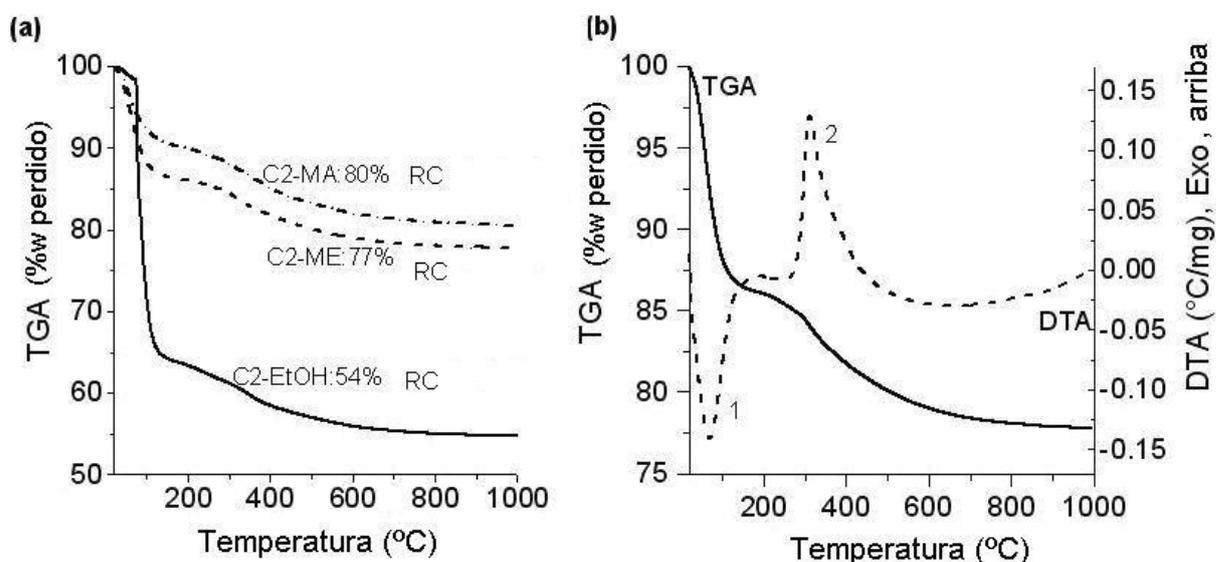


Figura 4.4. Comportamiento térmico para los compósitos de TEOS/SiO<sub>2</sub>-ST (a) TGA para los compósitos con el 30% de SiO<sub>2</sub>-ST (b) TGA/DTA para C2-ME.

Las reacciones observadas en estos materiales debido al tratamiento térmico fueron dos, como se ejemplifican en la Figura 4.4b, TGA/DTA para C2-EtOH. Se observaron la desorción de disolventes y agua en la superficie del gel (pico 1, endotérmico a 110°C) y la pérdida de materia orgánica (Si-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) como un pico exotérmico a 400 °C.

La Tabla 4.3 compara los porcentajes de rendimientos cerámicos (%RC) de los compósitos con los observados para los xerogeles de TEOS sintetizados en los diferentes disolventes, así como el mostrado por la sílice de Stöber (SiO<sub>2</sub>-ST). De estos resultados, se puede observar que RC del TEOS aumenta con la adición de sílice coloidal sólo en el caso del material sintetizado en EtOH. C2-EtOH presentó un incremento del 8% con respecto al T-EtOH. Se ha considerado que el mínimo incremento en el grado de condensación de estos materiales, es debido a que se utilizaron partículas de sílice poco condensadas (31% de rendimiento cerámico para la SiO<sub>2</sub>-ST).

Tabla 4.3. Rendimiento cerámico para los xerogeles de TEOS y compósitos TEOS/SiO<sub>2</sub>-ST.

	SiO <sub>2</sub> -ST	T-EtOH	C2-EtOH	T-ME	C2-ME	T-MA	C2-MA
% RC	30	46	54	75	77	80	80

Por otra parte, la microestructura observada para los compósitos por AFM (Figura 4.5) muestra un efecto evidente del tipo de disolvente sobre la estructura de estos materiales. En etanol (C2-EtOH), se observa una superficie rugosa formada por partículas semiesféricas de diferente tamaño. En disolventes apróticos (C2-MA) se observan dos fases, partículas esféricas que corresponden a la SiO<sub>2</sub>-ST y otra rugosa que corresponde a la mezcla de TEOS/SiO<sub>2</sub>-ST. Sin embargo, visualmente no fue posible observar la separación de fases durante la gelificación de ésta formulación.

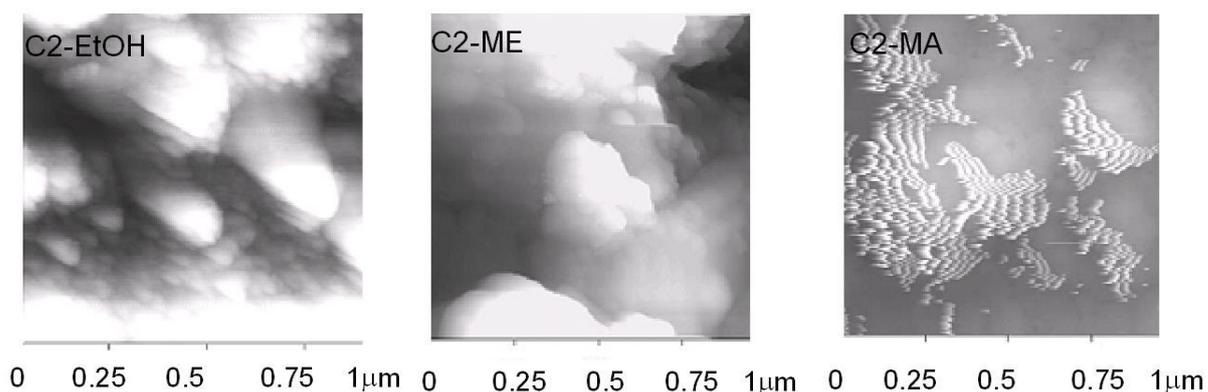


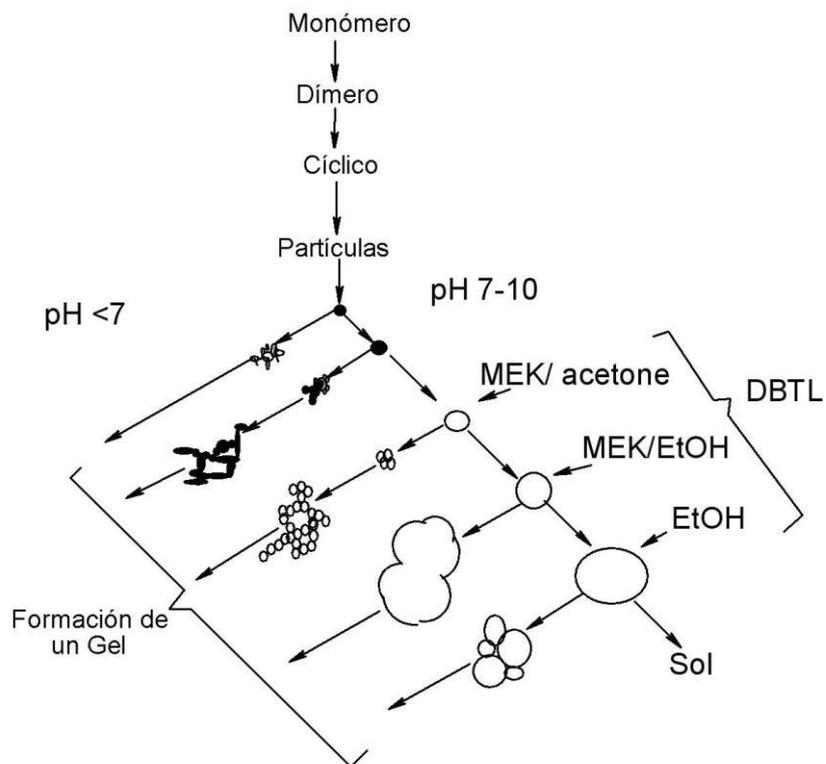
Figura 4.5. Microcopia de fuerza atómica para los compósitos sintetizados con el 30% de SiO<sub>2</sub>-ST.

La concentración de disolventes utilizada (50% en volumen) es lo suficientemente grande para evitar la precipitación de la sílice durante todo el proceso de gelación del TEOS, observándose sólo una pequeña cantidad de SiO<sub>2</sub>-ST separada de la estructura. Para C2-ME, se observó una estructura intermedia entre C2-EtOH y C2-MA, sin

mostrar separación de SiO<sub>2</sub>-ST. En general, la estructura formada por los compósitos (TEOS/SiO<sub>2</sub>-ST) es rugosa y compacta.

### IV.3.3 Efecto de la SiO<sub>2</sub>-ST en la polimerización de TEOS-DBTL en diferentes disolventes.

En esta sección se estudia el efecto que tiene el tipo de disolvente en el proceso de gelación del TEOS cuando se adicionan las partículas coloidales. Se propone una modificación al bien conocido esquema para la polimerización de sílice propuesto por Iler (Esquema 4.2) [22]. En este esquema, se considera que un precursor de la sílice como el TEOS (monómero) a partir de las reacciones sol-gel (hidrólisis y condensación) generan dímeros y cíclicos del monómero hasta llegar a la formación de pequeñas partículas (núcleos madres). De acuerdo a las condiciones del medio y al tipo de catalizador se genera la formación de una red de sólido o bien el crecimiento de las partículas que dará lugar a la obtención de coloides [21, 22].



Esquema 4.2. Mecanismo de polimerización del TEOS catalizado con DBTL

A partir de los resultados obtenidos del estudio reológico de la gelación del TEOS usando este catalizador (Capítulo II), hemos propuesto que la especie del DBTL

hidrolizado ( ${}^n\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OCOR})\text{OH}$ ), formada in-situ en el medio de la reacción, es la verdadera especie catalítica [18,19]. El análisis de la viscoelasticidad para los sistemas de TEOS/DBTL estudiados, indicaron que el mecanismo que este catalizador promueve en la polimerización del TEOS es uno similar al observado cuando se utiliza un catalizador tipo base.

De acuerdo a estos resultados, hemos identificamos en el Esquema 4.2 al DBTL como un catalizador básico. Primero, el TEOS es polimerizado hasta la formación de partículas primarias. Para los disolventes apróticos (MEK/acetona), estas partículas crecen relativamente hasta alcanzar un pequeño tamaño antes de generar la estructura del gel. Mientras que en etanol (disolvente prótico) se permite un mayor crecimiento de las partículas. Después estas comienzan a presentar importantes interacción atractivas entre ellas y como consecuencia se da la formación de una gel particulado

Se observa de los datos obtenidos, que el efecto del disolvente en las propiedades de los compósitos y en el mecanismo de gelificación que estos presentan, se relaciona con la estabilidad de la sílice coloidal adicionada en los diferentes disolventes. La  $\text{SiO}_2\text{-ST}$  actúa como núcleo donde el monómero (TEOS) es polimerizado. Por consiguiente, de acuerdo al tipo de disolvente usado, se pueden presentar diferentes mecanismos de agregación de las partículas.

La estabilidad de las partículas coloidales en los disolventes próticos (EtOH) es mayor debido a una capa del solvatación formada en la superficie de las partículas [23,24]. El TEOS polimeriza sobre las partículas de  $\text{SiO}_2\text{-ST}$  hasta alcanzar un tamaño crítico, donde las interacciones entre partícula-partícula son lo suficientemente grandes para inducir la gelación. Una microestructura formada por la agregación de partículas de diferente tamaño se observó por AFM para C2-EtOH (Figura 4.5).

Es posible que la porosidad mostrada por los compósitos sintetizados en etanol se deba a las cavidades generadas entre las partículas formadas por la polimerización del TEOS sobre la  $\text{SiO}_2\text{-ST}$  adicionada. Sin embargo, en disolventes apróticos (C2-MA), las interacciones atractivas entre las partículas de  $\text{SiO}_2\text{-ST}$  son mayores a las observadas en el etanol, debido a que no es posible la formación de la capa de solvatación. Se forman aglomerados de  $\text{SiO}_2\text{-ST}$  antes de que todo el TEOS presente en el medio se haya

polimerizado sobre las partículas coloidales. Entonces, el TEOS se polimeriza sobre las partículas de sílice coloidal adicionadas y entre las cavidades formadas por los agregados de la sílice coloidal [25]. Debido a esto, se observó una menor porosidad en los compocitos sintetizados en estos disolventes. El material resultante es más compacto y rugoso.

#### IV.3.4 Caracterización de compuesto TEOS/SiO<sub>2</sub>-ST por reología

El estudio por reología de los compósitos se realizó con soluciones sol de TEOS/SiO<sub>2</sub>-ST sintetizadas con diferente contenido de sílice coloidal. Se utilizó etanol y la mezcla de MEK/acetona como disolventes. Se recurre a la nomenclatura de C1 y C2 para indicar la concentración de la SiO<sub>2</sub>-ST adicionado. Donde C1 se refiere a una concentración del 5% de sílice coloidal, mientras que C2 al 30 %. La Tabla 4.4, muestra la viscosidad de las soluciones sol de los compocitos a 25 °C. El valor de la viscosidad ( $\eta_0$ ) en las soluciones sol de los compocitos se incrementó con el contenido de SiO<sub>2</sub>-ST adicionada sólo para C1-MA y C2-MA. Las soluciones sol sintetizadas en etanol (C1-EtOH, C2-EtOH), presentaron prácticamente la misma viscosidad inicial.

Tabla 4.4. Propiedades reológicas observadas para las soluciones sol de los compósitos estudiados.

	Solución Sol inicial @ 25°C	Tiempo de gelificación @ 50°C (min)	
	$\eta_0$ (mPa·s)	Compósitos	TEOS
C1-EtOH	1.572	350	360
C2-EtOH	1.746	350	360
C1-MA	1.178	65	80
C2-MA	4.877	~60	80

El estudio de la gelación para estos sistemas se realizó a 50°C y utilizando el 2% en peso del catalizador. Se observaron diferentes tiempos de gelificación de acuerdo con el tipo de disolvente utilizado. El menor tiempo de gelificación correspondió a los soles de los compósitos sintetizados en disolventes apróticos. Esto se puede observar en la Figura 4.6a, donde se muestra el cambio de la viscosidad compleja ( $\eta^*$ ) con el tiempo para C2-MA y C2-EtOH. De acuerdo a los resultados mostrados en la Tabla 4.4, los compósitos en etanol gelifican 10 minutos antes que el TEOS en etanol, mientras que los compósitos en MEK/acetona gelifican 20 minutos antes que el TEOS en estos disolventes.

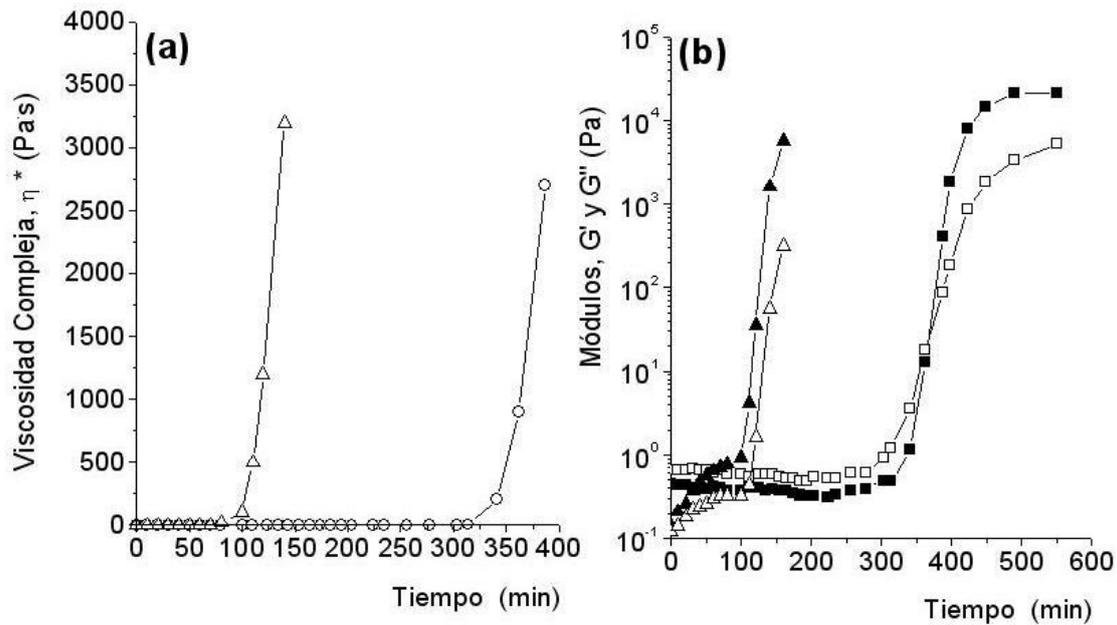


Figura 4.6. (a) Cambio de la viscosidad compleja  $\eta^*$  con el tiempo  $\Delta$ C2-MA,  $\circ$ C2-EtOH. (b) Cambio los módulos viscoso ( $G''$ ) y elástico ( $G'$ ) con el tiempo  $\blacktriangle$  $G'$ C2-MA,  $\triangle$  $G''$ C2-MA y  $\bullet$  $G'$ C2-EtOH,  $\circ$  $G''$ C2-EtOH.

Por otro lado, el cambio observado para  $G'$  y  $G''$  con el tiempo para estas soluciones sol (Figura 4.6b), permitió determinar exactamente el tiempo de gelación sólo para los compósitos sintetizados en etanol, ya que no fue posible establecer el módulo de equilibrio ( $G_{eq}=G'=G''$ ) para las soluciones sol de C1-MA y C2-MA. Esto se debió a que el módulo elástico ( $G'$ ) medido durante la gelación siempre mostró valores mayores a  $G''$ .

Las soluciones estudiadas para los compósitos sintetizados en etanol mostraron un comportamiento de sol ( $G'' < G'$ ) antes de los 350 min. A este tiempo, los valores de  $G'$  y  $G''$  fueron muy similares. Entonces para estas soluciones, se consideró que dicho tiempo era el punto o tiempo de gelificación. Después de los 350 min de gelificación, el módulo elástico incrementa su valor mostrando la formación de un gel coloidal. Con el incremento en la concentración de la sílice coloidal en las soluciones sol de estos compósitos, no se observaron cambios en los procesos de gelificación de estas soluciones aunque si se mostraron cambios considerables en propiedades, tales como lo son la porosidad. La Figura 4.7 muestra la distribución de poros en estos materiales. Se puede observar que con el incremento en la concentración de  $\text{SiO}_2$ -ST aumenta la cantidad de poros formados en los compósitos.

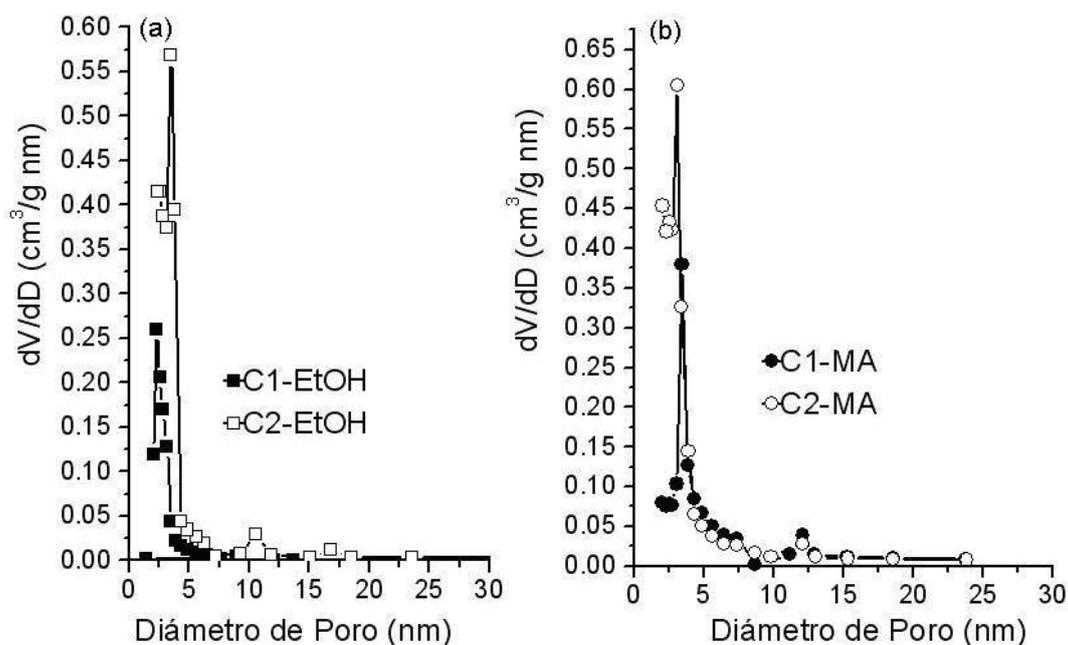


Figura IV.7. Distribución de poros, C1 contienen el 5% de SiO<sub>2</sub>-ST y C2 el 30% de SiO<sub>2</sub>-ST(a) Compósitos sintetizados en etanol (b) Compósitos sintetizados en una mezcla de MEK/acetona (MA).

Debe mencionarse que, los compósitos sintetizados en disolventes apróticos mostraron un comportamiento de gel coloidal durante todo el proceso de gelificación. Desde un inicio el valor de  $G'$  fue mayor a los observados para  $G''$ . La magnitud de los módulos fue pequeña con valores de 0.14 Pa y 0.12 Pa para  $G'$  y  $G''$  respectivamente en el tiempo cero. Cerca de los 60 min, se observó un incremento abrupto en los valores de los módulos.

Los estudios reológicos sobre la estabilidad de partículas de sílice en diferentes disolventes [26-29], suponen que la estabilidad de las partículas depende de las interacciones que se presentan entre la superficie de las partículas y el disolvente como lo muestra la Figura 4.8 [24]. Entonces, la estabilidad de la SiO<sub>2</sub>-ST es mayor en disolventes próticos ya que permiten la formación de enlaces de hidrógeno fuertes entre el disolvente y los silanoles presentes en la superficie de las partículas, induciendo así una capa de solvatación que estabiliza a las partículas en el medio [26]. En disolventes apróticos, no se presenta la formación de la capa de solvatación por lo que las interacciones entre las partículas conducen a la formación de un gel.

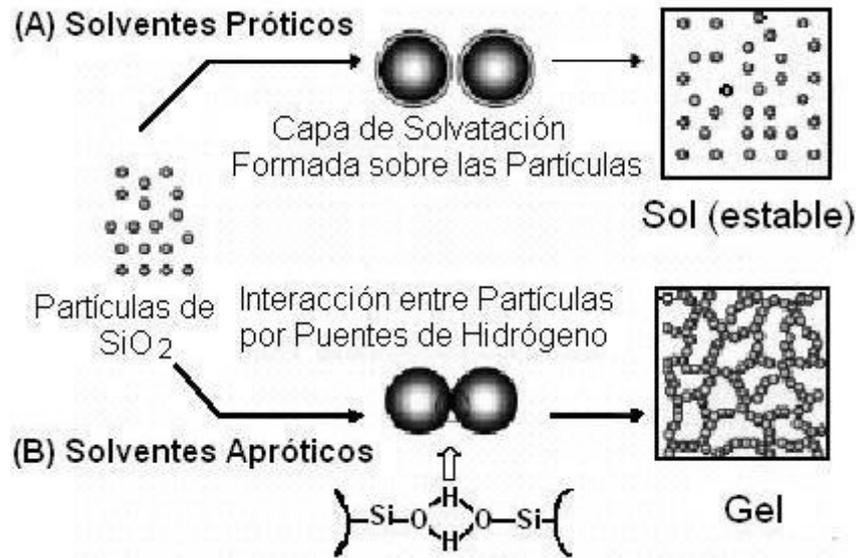
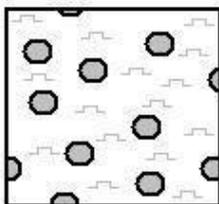


Figura 4.8. Influencia del tipo de disolvente en la estabilidad de la sílice coloidal [24].

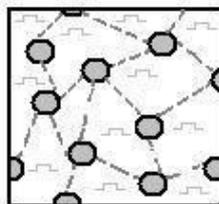
Debido a los resultados observados para los compósitos sintetizados en etanol, se sugiere que la  $\text{SiO}_2\text{-ST}$  forma un sol estable donde las partículas de sílice coloidal adicionada se encuentran homogéneamente distribuidas, como lo indica la Figura 4.9a. Entonces, la estructura formada en estos materiales puede deberse a la agregación de las partículas de sílice coloidal adicionada, donde el TEOS polimeriza sobre y alrededor de la  $\text{SiO}_2\text{-ST}$  (Figura 4.9c). Mientras que en disolventes apróticos, desde la formación del sol las partículas de  $\text{SiO}_2\text{-ST}$  comienzan a presentar pequeñas interacciones formando una estructura de gel coloidal poco rígidos,  $G' = 0.14\text{Pa}$  (Figura 4.9b). Al transcurrir el tiempo, las interacciones comienzan a incrementarse formándose aglomerados de la  $\text{SiO}_2\text{-ST}$  adicionada. El resultado de estas interacciones es la formación de una microestructura donde el TEOS polimeriza sobre y entre los aglomerados de la  $\text{SiO}_2\text{-ST}$  generando estructuras más compactas (Figura 4.9d).

#### Sol para Compositos

(a) Etanol

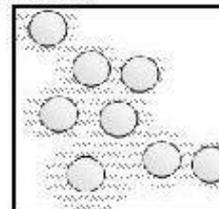


(b) MEK/acetona

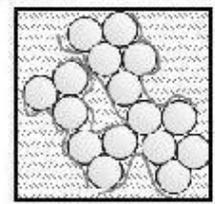


#### Gel para los Compositos

(c) Etanol



(d) MEK/acetona



— TEOS    ○  $\text{SiO}_2$

Figura 4.9. Estructura de soles y geles para los compositos en disolventes próticos y apróticos.

Una propiedad que puede ser medida con estas metodologías, es el esfuerzo de cedencia ( $\tau_y$ ). La  $\tau_y$  se relaciona con el esfuerzo máximo que debe soportar el sólido para que comience a ceder, es decir, la estructura del gel a romperse. La Tabla 4.5 compara los valores de  $\tau_y$  mostrada por los geles de los compocitos y los del TEOS en los diferentes disolventes estudiados. El valor de este esfuerzo se determinó a partir del modelo de Binham [30], por lo que se expresa como  $\tau_{yB}$ . Este esfuerzo puede relacionarse indirectamente con la resistencia que el gel mostrara hacia la presión capilar. Entonces, geles con  $\tau_y$  mayor podrían evitar la fractura del material debido a la diferencia de presiones capilares generadas en la etapa de secado.

Tabla 4.5. Rigidez de los xerogeles base TEOS y compocitos TEOS/SiO<sub>2</sub>-ST en diferentes disolventes.

	Gel Húmedo				
	G'(Pa)	G''(Pa)	$\eta^*$ (Pa·s)	$\tau_{yB}$ (Pa)	$\tau_{yB}$ (Pa),@G'=3000 Pa
T-EtOH	4138	264.8	613	11.5	8.34
C1-EtOH	3450	102	1280	28.08	24.42
C2-EtOH	3850	92.1	1490	39.01	30.39
T-MA	3995	158	1942	17.94	13.47
C1-MA	3720	110	1460	34.36	27.71
C2-MA	3687	141	1510	38.21	31.09

Se observó que  $\tau_{yB}$  para los geles de TEOS se incrementan considerablemente con la adición de las partículas de SiO<sub>2</sub>-ST.  $\tau_{yB}$  se determinó tanto en los geles de TEOS como en los compósitos a una rigidez similar, G'=3000 Pa. Se obtienen geles con mayor resistencia a esfuerzos de tensión (responsables de las fracturas de los geles), cuando se utilizaron los disolventes apróticos. Este resultado probablemente se debe a que cuando se utilizan disolventes apróticos, se forman estructuras más compactas. Como puede observarse en la Figura 4.10, la adición de la SiO<sub>2</sub>-ST al TEOS disminuye considerablemente el porcentaje de fracturas en las películas de TEOS obtenidas en cajas de Petri.

Figura 4.10.

#### IV.4 Conclusiones Capitulo IV

La adición de sílice coloidal permite la optimización de la porosidad en los geles obtenido a partir de la polimerización del TEOS usando DBTL como catalizador. Sin embargo, para observar la formación de mesoporos en el gel es necesario que la concentración de este aditivo sea grande. La porosidad formada en estos materiales se debe al entrecruzamiento entre el alcóxido y las partículas coloidales adicionadas.

El tipo de disolvente tiene una influencia importante sobre las propiedades de estos materiales ya que interviene en la estabilidad de las partículas coloidales adicionadas. Se forman geles más porosos cuando se utiliza etanol como disolvente. En este disolvente, las SiO<sub>2</sub>-ST permanecen estables durante todo el proceso de polimerización del TEOS, debido a una capa de solvatación que forma el etanol sobre la superficie de las partículas. Las partículas coloidales crecen de tamaño hasta que las interacciones entre ellas son lo suficientemente grandes para inducir la formación del gel.

La micro-estructura de estos materiales se debe a la agregación de las partículas de diferente tamaño formadas por la polimerización del TEOS sobre la SiO<sub>2</sub>-ST. Se sugiere que la porosidad observada para estos compósitos se debe a las cavidades formadas entre los agregados de las partículas.

En disolventes apróticos, la estabilidad de la sílice coloidal es menor, por lo que se forman agregados de la SiO<sub>2</sub>-ST antes de que todo el TEOS polimerice sobre ellas. Debido a esto, el alcóxido polimeriza sobre la SiO<sub>2</sub>-ST, en los agregados de estas y entre las cavidades formadas por los agregados formando estructuras más compactas y rígidas pero menos porosas.

## IV.5 Bibliografía

- 1) MR. Escalante, J. Valenza, GW.Scherer, **Compatible consolidants from particle-modified gels**, *Proceedings from 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Venice (2000)
- 2) E. Aggelakopoulou, P. Charles, ME. Acerra, et.al. **Rheology optimization of particles modified consolidants**, *Mat. Res. Soc. Symp. proc.* (2002) 712, 261-266.
- 3) C. Miliani, ML. Velo-Simpson, GW. Scherer, **Particle-modified consolidants: A study on the effect of particles on sol-gel properties and consolidation effectiveness**, *J. of Cultural Heritage* (2007) 8, 1-6.
- 4) MJ. Mosquera, DM. de los Santos, A. Montes, **Producing new stone consolidants for the conservation of monumental stone**, *Mater Res Soc Symp proc.* (2005) 852, 641-647.
- 5) MJ. Mosquera, M. Bejarano, N. de la Rosa-Fox, et.al. **Producing crack-free colloidal-polymer hybrid gels by tailoring porosity**, *Langmuir* (2003) 19, 951-957.
- 6) MJ. Mosquera, DM. de los Santos, A. Montes, et.al. **New Nanomaterials for Consolidating Stone**, *Langmuir* (2008) 24, 2772-2778.
- 7) MJ. Mosquera, DM. de los Santos, L. Valdez-Castro, et.al. **New route for producing crack-free xerogels: Obtaining uniform pore size**, *J. Non. Crist. Solid* (2008) 354, 645-650
- 8) L. Mercier, T.J. Pinnavaia, **Direct synthesis of hybrid organic-inorganic nanoporous silica by a neutral amine assembly route: Structure-function control by stoichiometric incorporation of organosiloxane molecules**, *Chem. Mater.* (2000) 12, 188-196.
- 9) S.W. Hwang, H.H. Jung, S.H. Hyun, et.al. **Effective preparation of crack-free silica aerogels via ambient drying**, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* (2007) 41, 139-146.
- 10) S.W. Hwang, T.Y. Kim, S.H. Hyun, **Optimization of instantaneous solvent exchange/surface modification process for ambient synthesis of monolithic silica aerogels**, *J. Coll. Surf. Sci.* (2008) 322, 224-230.
- 11) J.L. Gurav, A.V. Rao, U.K.H. Bangi, **Hydrophobic and low density silica aerogels dried at ambient pressure using TEOS precursor**, *J. Alloys and Compounds* (2009) 471(1-2), 296-302

- 12) P.B. Sarawade, J.K. Kim, H.K. Kim, et.al. **High specific surface area TEOS-based aerogels with large pore volume prepared at an ambient pressure**, *Appl. Surf. Sci.* (2007) 254, 574-579.
- 13) E. Zendri, G. Biscontin, I. Nardini et.al. **Characterization and reactivity of silicatic consolidants**, *Construction and Building Materials* (2007) 21, 1098-1106.
- 14) Zoghلامي and D. Gómez-Gras, **Determination of the distribution of consolidants and interpretation of mercury porosimetry data in a sandstone porous network using LSCM**, *Microscopy research and Tech.* (2004) 65, 270-275
- 15) W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, **Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range**, *J. Coll.Int. Sci.* (1968) 26, 62-69
- 16) M. Jasiorski, K. Maruszewski, W. Strek, **Optical behavior of sol-gel derived photonic structures formed by submicron silica spheres**, *Materials Science* (2002) 20,51-56
- 17) D.L Green, J.S. Lin, Y-F. Lam, et.al. **Size, volume fraction and nucleation of Stober silica nanoparticles**, *J. Coll. Int. Sci* (2003) 266, 346-358.
- 18) A.G. Davies, **Organotin Chemistry**, Wiley-VCH, Germany (1997)
- 19) C. Salazar-Hernández, R. Zárraga, S. Alonso, et.al. **Effect of solvent type on polycondensation of TEOS catalyzed by DBTL as used for stone consolidation**, *J Sol-Gel Sci Techn.* (2009) 49 (3), 301-.310
- 20) J. Bruss, P. Kotlik, J. Karhan, **Study of polycondensation of tetraethoxysilane catalyzed with dibutylbis[1-Oxo(docecyl)Oxy]stannane using <sup>1</sup>H NMR and <sup>29</sup>Si NMR spectrometry and quasi elastic light scattering**, *Collect. Czech. Chem. Commun* (1997) 62, 442-456.
- 21) J.Brinker, G.W. Scherer, **Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing**, Academic Press INC. San Diego CA, USA (1990)
- 22) R.K. Iler, **The chemistry of silica**, 1<sup>a</sup> Ed. John Wiley & Sons, INC. New York (1979)
- 23) R. Pal, **Rheology of particulate dispersions and composites**, Surfactant science series, CRC Press Taylor & Francis group.Canada (2007)
- 24) S.R. Raghavan, H.J. Walls, S.A. Khan, **Rheology of silica dispersions in organic liquids: New evidence for salvation forces dictated by hydrogen bonding**, *Langmuir* (2000)16,7920-7930
- 25) L. Esquivias, N. de la Rosa-Fox, M. Bejarano, et.al. **Structure of hybrid colloid-polymer xerogels**, *Langmuir* (2004) 20, 3416-3423

- 26) M. Iijima, M. Tsukada, H. Kamiya, **Effect of surface interaction of silica nanoparticles modified by silane coupling agents on viscosity of methylethylketone suspensions**, *J. Coll. Inter. Sci.* (2007) 305, 315-323.
- 27) H.A. Ketelson, R. Pelton, M.A. Brook, **Colloidal stability of Stöber silica in acetone**, *Langmuir* (1996) 12, 1134-1140
- 28) X. Xu, M. Oliveira, J.M.F. Ferreira, **Effect of solvent composition on dispersing ability of reaction sialon suspensions**, *J. Colld. Inter. Sci.* (2003) 259, 391-397.
- 29) I. Ametov, C.A. Prestidge, **Hydrophobic interaction in concentrated colloidal suspensions: a rheological investigation**, *J. Phys. Chem. B.* (2004) 108, 12116-12122.
- 30) H.A. Barnes, J.F. Hutton and K. Walters, **An Introduction to Rheology**, Elsevier, Netherlands (2001)

## CAPITULO V

### Formulaciones de Ormosiles: TEOS/ PDMS-OH

#### V.1 Aspectos a Considerar

##### V.1.1 Compuestos de Silicio orgánicamente modificados: ORMOSIL

En el Capitulo I se ha discutido las propiedades de los geles obtenidos a partir de la polimerización del TEOS cuando se utiliza el catalizador neutro, DBTL. Las formulaciones estudiadas en ese capitulo son de composición similar a las observadas en consolidantes comerciales. Los resultados mostrados en dicho capitulo indican que los geles formados por estas formulaciones son altamente quebradizos y sin porosidad.

Con el fin de mejorar las propiedades de los geles de TEOS se ha sugerido el uso de formulaciones de compositos TEOS/sílice coloidal, como una alternativa para resolver el problema de la fractura de los geles [7-9]. La adición de la sílice coloidal a las soluciones sol del alcóxido permite la formación de micro a mesoporos según se incrementa la concentración de las partículas coloidales [10].

Si bien se conoce que, las partículas de  $\text{SiO}_2$ -ST ayudan a controlar la porosidad del gel permitiendo la generación de presiones capilares de menor magnitud durante el secado, la formación de monolitos es difícil. En este trabajo, se ha observado que la concentración de la sílice coloidal debe ser mayor o igual al 30% en peso para evitar las fracturas en los geles del TEOS. Con estas concentraciones de aditivo se forman geles blancos que pueden ocasionar cambios en la coloración de la piedra tratada con estas formulaciones.

En la búsqueda de nuevos materiales, se ha propuesto la síntesis de cerámicos modificados orgánicamente, llamados ORMOCERS. Un ORMOCER es un polímero híbrido que combina las propiedades de un cerámico y un polímero orgánico. Estos materiales son estables a temperaturas altas, tienen buena estabilidad química y poseen en algunos casos excelentes propiedades ópticas [11].

Los ORMOCER tienen aplicación en varias áreas de la tecnología en electrónica, medicina, óptica y telecomunicación, entre otras. La síntesis de estos compuestos se ha realizado vía un proceso sol-gel, donde usualmente los precursores son alquilalcóxisilanos y alcoxisilanos [12]. Las propiedades de un ORMOCER son diferentes a las mostradas por un vidrio sintetizado por la metodología sol-gel. Son materiales más elásticos, y presentan propiedades novedosas que resultan de la combinación de las propiedades de los precursores con los que se sintetizan. La Figura 5.1 indica los tipos de precursores utilizados en la síntesis de estos vidrios modificados y las propiedades que estos aportan al material. La red inorgánica formada por un precursor cerámico genera dureza y transparencia en el material, la elasticidad puede ser aportada por un polisiloxano y la funcionalidad por grupos orgánicos o polímeros orgánicos.

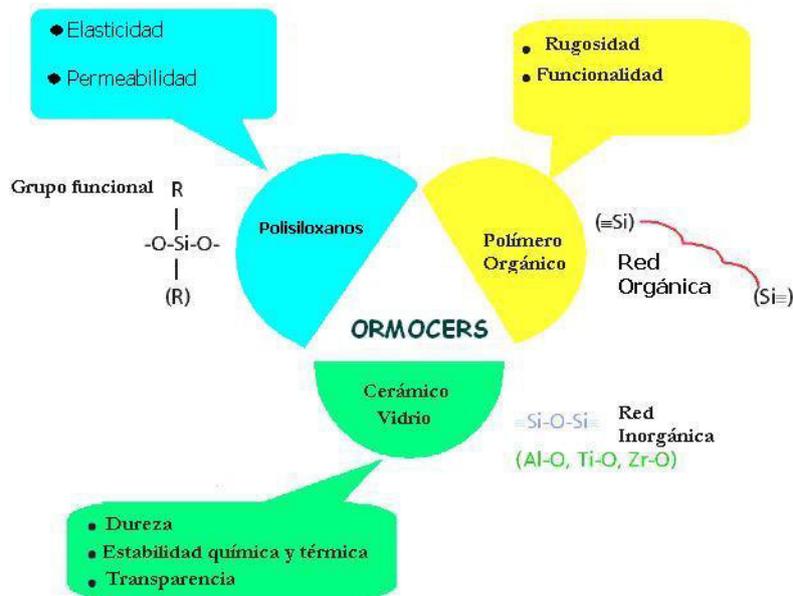


Figura 5.1. Propiedades Generales de un ORMOCER [11]

Cuando se obtienen vidrios modificados sólo con polidimetilsiloxano silanol terminado (PDMS-OH), estos se les conocen como ORMOSIL (silano orgánicamente modificado). Dependiendo de la concentración del PDMS-OH en la estructura del vidrio, se forman materiales con mayor o menor elasticidad. Con frecuencia se ha observado que híbridos como los ORMOSILes son menos sensibles a las fracturas durante el secado bajo condiciones normales y se generan vidrios transparentes [13]. Esto ha permitido el uso de estos materiales en el área de la óptica y fotoelectrónica [14-15]. La Figura 5.2a muestra un ORMOSIL ópticamente transparente, mientras que la Figura 5.2b muestra la MEB de un dispositivo óptico obtenido a partir del ORMOSIL [14].

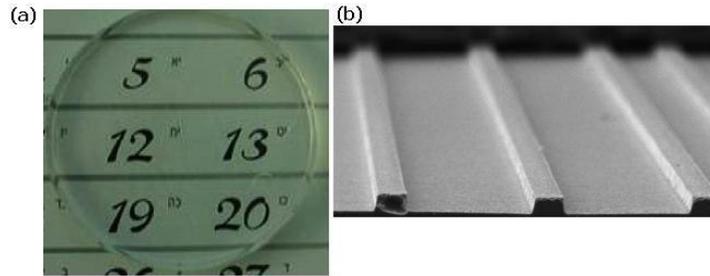


Figura 5.2. Materiales ópticos de ORMOSIL (a) vidrio ópticamente transparente de TEOS/PDMS-OH (b) MEB de un dispositivo óptico obtenidas de TEOS/PDMS-OH usando la técnica de sol-gel [14].

### V.1.2 Propiedades de los ORMOSILes

La incorporación de oligómeros de PDMS-OH a fases inorgánicas de sílice ha sido bien estudiado, por ejemplo: Wilkes et al [16] ha reportado el efecto de diferentes variables de sol-gel (temperatura, concentración de polímero, concentración de alcóxido de silicio, tipo de catalizador, etc.) sobre las propiedades de híbridos de TEOS/PDMS-OH. Materiales sintetizados con un alto contenido de TEOS forman vidrios quebradizos. Al aumentar la concentración de siloxano se mejora la flexibilidad. La Figura 5.3 muestra la conducta de un ORMOSIL de TEOS/PDMS-OH bajo esfuerzos de compresión. El comportamiento observado para este material es similar al de una goma [17]. Después de que se retira la carga aplicada el ORMOSIL recupera su forma original sin mostrar deformación.

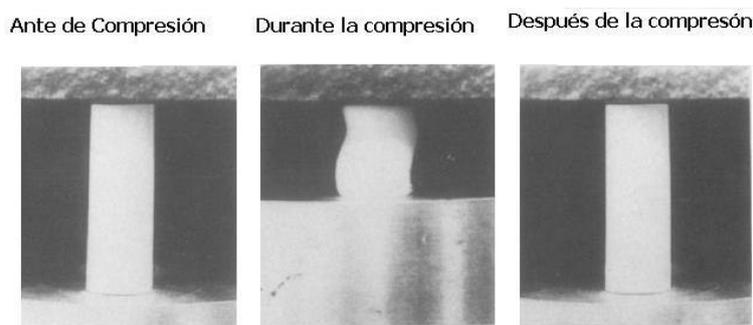
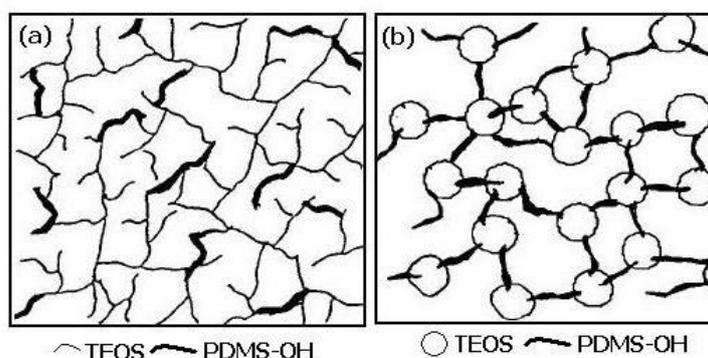


Figura 5.3. Comportamiento elástico de ORMOSILes TEOS/PDMS-OH bajo esfuerzos de compresión [17]

Sin embargo, debe indicarse que es necesario utilizar un polímero de cadenas cortas con el fin de formar una fase homogénea entre el TEOS y el polisiloxano y así obtener materiales transparentes con un mejor arreglo estructural entre las fases inorgánica y orgánica. La microestructura del ORMOSIL tiene influencia directa en propiedades tales como la dureza y la flexibilidad.

Diferentes grupos de investigación han intentado correlacionar las propiedades de los ORMOSILES con la microestructura del material. El grupo de Mackenzie, se ha dedicado a estudiar las propiedades mecánicas de los ORMOSILES (TEOS/PDMS-OH) [17-20]. Ellos han reportado que el módulo elástico y la dureza del TEOS/PDMS-OH dependen de las interacciones que presentan ambas fases durante la condensación del polisiloxano con el alcóxido de silicio. Se usa catálisis ácida para condensar el TEOS con el polímero [17]. Se pueden sugerir cambios en la estructura dependiendo de la cantidad de ácido utilizada en la síntesis. El Esquema 5.1, muestra un esquema propuesto por Mackenzie para un ORMOSIL sintetizado con la misma concentración de PDMS, pero con bajo contenido de ácido (Esquema 5.1a) y alto contenido de ácido (Esquema 5.1b).



Esquema 5.1. Efecto de la concentración de  $H^+$  en la estructura de ORMOSILES (a) bajo contenido de HCl (b) alto contenido de HCl [17].

Como puede verse, la cantidad de ácido tiene una influencia directa en la velocidad de hidrólisis y condensación del TEOS. Poco contenido de  $H^+$  permite la formación de especies lineales del alcóxido, por lo que su condensación con el PDMS genera gomas transparentes. Un contenido elevado de  $H^+$ , acelera la velocidad de hidrólisis y condensación del TEOS formando especies más ramificadas que al condensarse con el PDMS-OH dan lugar a gomas opacas.

Por otro lado, Duguet et al [21], ha correlacionado la microestructura del ORMOSIL con la respuesta del material a esfuerzos de compresión. Él sugiere que un híbrido con alto contenido de PDMS-OH (más del 60% W) presenta una estructura donde las cadenas del siloxano se une químicamente a los aglomerados pequeños de sílice formados a partir de la polimerización del TEOS. Este material bajo un esfuerzo de compresión, primero sufre una deformación que es soportada por las cadenas flexibles del PDMS-

OH. Esto permite la compactación del PDMS-OH con la fase inorgánica de sílice formando una nueva fase que es lo que soporta esfuerzos de compresión mayor.

### V.1.3 Uso de ORMOSIL como agente consolidante para piedra

Un acercamiento del uso de ORMOSILes en el campo de la conservación de materiales pétreos fue propuesto en 1991 por Weendler [22]. En sus estudios propuso la adición de siloxanos lineales al TEOS para obtener silicatos elásticos. La figura 5.4 muestra las graficas de tensión-deformación obtenidas de ensayos de compresión de probetas de material pétreo sin tratamiento, tratadas con consolidantes base TEOS y tratadas con un consolidante tipo ORMOSIL. En estos resultados se observa un considerable aumento en la resistencia a esfuerzos de compresión en las muestras tratadas con la formulación tipo ORMOSIL. Además de observó un importante carácter hidrofóbico en las muestras tratadas con esta formulación.

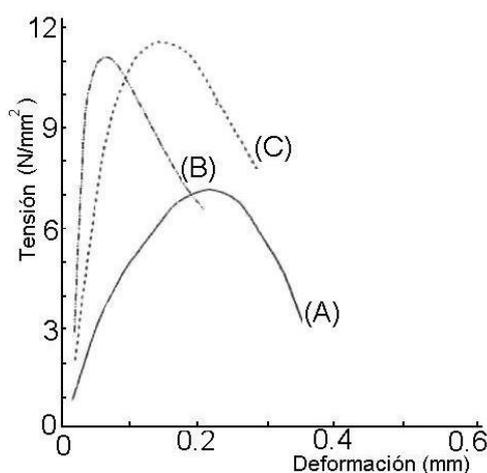


Figura 5.4. Grafica de tensión-deformación para muestras de piedra arenisca (A) Piedra sin tratar (B) Piedra tratada con una formulación base TEOS (C) Piedra tratada con una formulación tipo Ormosil TEOS/PDMS (etilsilicato elástico) [22]

Recientemente Mosquera y colaboradores [23] han reportado la síntesis de xerogeles de TEOS/PDMS-OH con porosidad controlada. En la figura 5.5 se muestran xerogeles de TEOS y TEOS/PDMS-OH obtenidos usando un controlador de poros como lo es la *n*-octilamina. Como ya se ha indicado anteriormente y como se puede observar en la figura, los xerogeles de TEOS son materiales altamente quebradizos. Al controlar la porosidad en el gel es posible la formación de geles libres de fracturas. Sin embargo, los xerogel tipo ORMOSIL presta menos porcentaje de encogimiento en comparación con el xerogel de TEOS. Estos resultados sugieren la presencia de presiones capilares más

uniformes que prevén las fracturas y el encogimiento del gel en formulaciones tipo ORMOSIL.

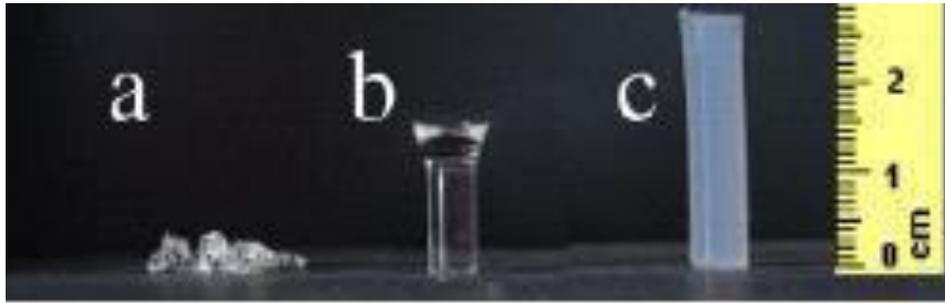
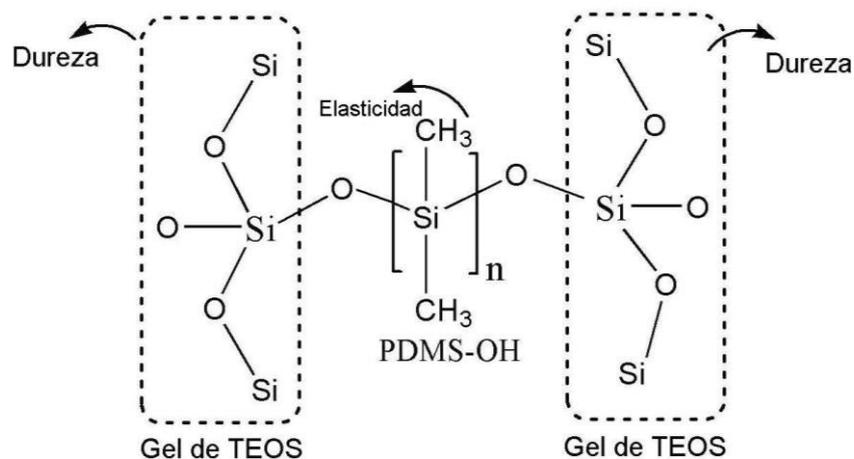


Figura 5.5. (a) Xerogel de TEOS obtenido sin ningún aditivo y sin n-octilamina (b) Xerogel de TEOS obtenido con n-octilamina (c) Xerogel de TEOS/PDMS sintetizado con n-octilamina [23].

Por otro lado, Zárrega ha estudiado el porcentaje de fracturas en formulaciones de TEOS con diferentes concentraciones de PDMS-OH [24]. En este trabajo, se indica que películas de TEOS/PDMS-OH obtenidas en cajas de petri muestran una disminución considerable en el porcentaje de fractura según se incrementa la concentración del siloxano en la formulación.

En esta sección, se ha estudiado el efecto de la concentración del polidimetilsiloxano silanol terminado de bajo peso molecular (PDMS-OH) en las propiedades de ORMOSILs con aplicación en el campo de la conservación de piedra [25]. En el Esquema 5.2 se presenta una idealización de la formulación preparada. La incorporación del PDMS-OH mediante su condensación con los silanoles del gel, modificaría positivamente la elasticidad del material.



Esquema 5.2. Estructura propuesta para los Ormosiles: TEOS/PDMS-OH

## **V.2 Experimentación**

### **V.2.1 Síntesis de Ormosiles TEOS/PDMS-OH**

Se sintetizaron soluciones sol de TEOS (99%,Fluka) con diferentes concentraciones de PDMS-OH (10, 20, 40 y 60 % en peso). El PDMS-OH (Gelest) utilizado fue un oligómero con peso molecular entre los 400-700 gr/mol, viscosidad de 16-32 mPa's y concentración de -OH de 4.5-7.5%. La síntesis de estos materiales consistió en la preparación de una solución homogénea del TEOS en etanol (grado reactivo, Karal). Esta solución se dejó en agitación por 2 h a 25°C como una etapa de prehidrólisis. Se utilizó una relación molar de agua de hidrólisis, h=2 y 1% en peso de DBTL (Gelest) como catalizador. Después se adicionó el PDMS-OH a la solución de TEOS hidrolizado y se dejó agitar por 30 min. Las soluciones sol fueron gelificadas y secadas bajo condiciones similares a las descritas en la síntesis de xerogeles de TEOS (Capítulo I).

### **V.2.2 Caracterización de Ormosiles de TEOS/PDMS-OH**

#### **V.2.2.1 Determinación de la Porosidad**

La porosidad de los materiales se determinó a partir del análisis de sus isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K obtenidas en un equipo ASAP-2000. Antes de realizar la medición, las muestras fueron desgasificadas a 180 °C y 7 µmHg por toda la noche. El área superficial se determinó con la ecuación de BET. El tamaño promedio de poro (desorción) se calculó por el método BJH, usando el software del instrumento.

#### **V.2.2.2 Análisis por RMN <sup>29</sup>Si e IR-TF**

La incorporación del PDMS-OH en la estructura de la sílice se estudió por RMN-MAS de <sup>29</sup>Si usando un equipo de 300 MHz Varian Unit, operando en 59.58 Hz. Se utilizó un rotor de nitruro de silicio de 7 mm. El rotor giro a 4KHz con un d1 de 20s y un nt= 1600.

Además, para corroborar la unión química entre la fase inorgánica y orgánica se recurrió a la obtención de los espectros de IR-TF de los xerogeles TEOS/PDMS-OH antes y después de realizar extracciones con hexano y THF del PDMS-OH. Los espectros se

obtuvieron en pastillas de KBr de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  con 4  $\text{cm}^{-1}$  de resolución, en un equipo Perkin-Elmer Spectrum 100.

Las pruebas de extracción se realizaron con diferentes volúmenes de los disolventes en contacto por varios minutos con el ORMOSIL. El extractante fue separado usando una cánula.

### **V.2.2.3 Propiedades Mecánicas de los ORMOSIL ante Esfuerzos de Compresión**

Los ORMOSILes se sometieron a ensayos de compresión determinando los módulos de Young. Estos se obtuvieron en un equipo Shimadzu-II Autograph AGS-J con un máximo de fuerza de 10 KN. La velocidad de compresión fue de 0.5mm/min. Se determinó la dureza de las muestras usando un durómetro Cole Parmer digital PHT-2500. Este equipo permite medir la dureza del material sin destruirla. La dureza medida es una dureza de rebote y se determinó en escala Brinell (HB).

### V.3 Discusión de Resultados

#### V.3.1 Porosidad de Ormosiles TEOS/PDMS-OH

Se ha reportado la obtención de xerogeles mesoporosos de TEOS/PDMS-OH cuando la polimerización del TEOS con el siloxano se realiza usando catalizadores ácidos [26]. Sin embargo, la porosidad mostrada por los diferentes ORMOSILES sintetizados, en los que se usó el DBTL como catalizador, fue muy baja. Por ejemplo el ORMOSIL con el 20% W de PDMS-OH mostró un área de superficie de  $1.87\text{m}^2/\text{g}$  y volumen de poro de  $0.0035\text{cm}^3/\text{g}$ . Aunque estos resultados pueden sugerir que estos materiales son no porosos, el análisis de las isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  y la distribución de poros permiten suponer la formación de una pequeña cantidad de poros en estos xerogeles.

Las isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  observadas para los Ormosiles se muestran en la Figura 5.6a. Los ormosiles sintetizados con el 40 y 60% de PDMS-OH muestran una pequeña adsorción de  $\text{N}_2$  a presiones bajas ( $P/P_0 < 0,2$ ) y un incremento en la adsorción a  $P/P_0 > 0,6$ . Estas isothermas se pueden clasificar de acuerdo a la IUPAC como una mezcla entre las isothermas tipo II y III, que corresponden a materiales con meso y macro poros.

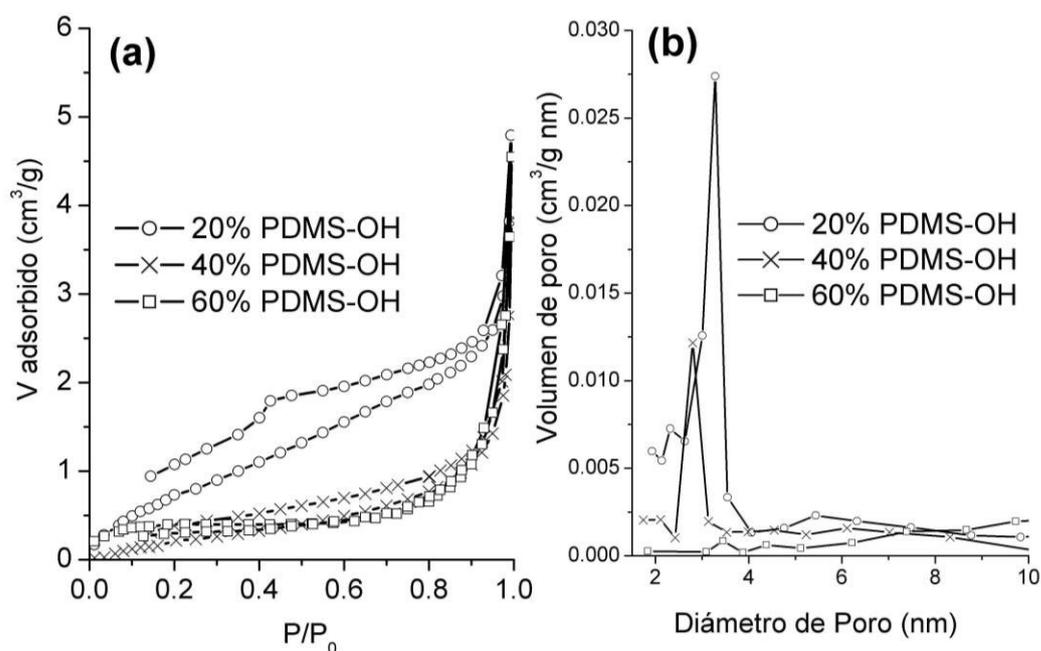


Figura 5.6. (a) Isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  para los Ormosiles TEOS/PDMS-OH (b) Distribución de poros para los Ormosiles TEOS/PDMS-OH.

La isoterma observada para el ormosil con el 20% de PDMS-OH fue muy diferente. La adsorción del N<sub>2</sub> se incrementa casi linealmente con la presión, esto sugiere un comportamiento muy similar a una isoterma de Langmuir sin llegar a la formación de la monocapa [27]. La adsorción arriba de  $P/P_0 > 0,8$  permite considerar la presencia de una pequeña cantidad de macroporos. Además, se observó un lazo de histéresis tipo H2 sin cierre.

De acuerdo a la distribución de poros obtenida (Figura 5.6b), se puede indicar la presencia de una pequeña cantidad de poros en los xerogeles de TEOS/PDMS-OH. Los resultados aquí mostrados indican que con el incremento de la concentración de PDMS-OH en el ORMOSIL se disminuye la porosidad. La distribución de poros en todos los ORMOSILs estuvo dentro del rango de los mesoporos,  $2\text{nm} < d_{\text{promedio}} < 50\text{nm}$ .

### **V.3.2 Incorporación del PDMS-OH en la estructura del ORMOSIL: Análisis por RMN <sup>29</sup>Si MAS, IR-TF.**

En la tesis doctoral de Ramón Zarraga [24,25], se había estudiado ya la presencia del PDMS-OH en un ORMOSIL por RMN-MAS de <sup>29</sup>Si. De este trabajo se ha tomado la figura 5.9, en ella se compara un espectro obtenido para un gel de TEOS sintetizado con DBTL y el de un ORMOSIL [23,26]. El gel de TEOS muestra diferentes grupos Q<sup>n</sup>, a -112 ppm los Q<sup>4</sup>, -102 ppm los Q<sup>3</sup> y a -92 ppm los Q<sup>2</sup>. Mientras que el TEOS/PDMS-OH mostró un hombro ancho de -98 a -120 ppm, el cual probablemente abarca señales de especies Q<sup>3</sup> y Q<sup>4</sup>. Además, se observó la señal correspondiente al polidimetilsiloxano a -22 ppm (grupos, D<sup>2</sup>).

Como puede observarse, la zona de los Q<sup>n</sup> del ORMOSIL se encuentra desplazada hacia campo más alto y no se observa la señal correspondiente a los grupos Q<sup>2</sup> observados en el xerogel de TEOS. Estos resultados permiten sugerir que las cadenas lineales del PDMS-OH se condensan con los grupos Q<sup>2</sup> presentes en los geles del TEOS, formando así una estructura con mayor grado de condensación.

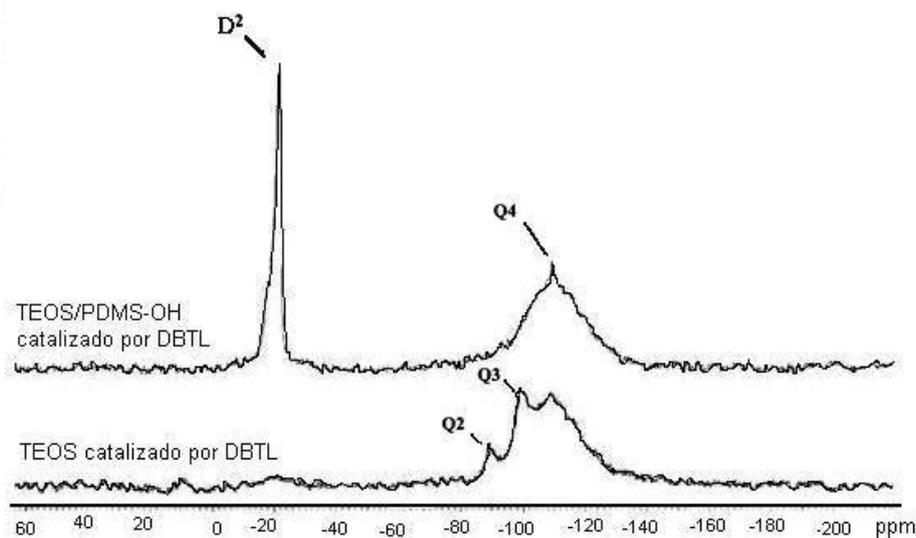


Figura 5.7. Observación del PDMS-OH en la estructura del ORMOSIL por RMN  $^{29}\text{Si}$  MAS

Para demostrar que existe una unión química entre la fase orgánica e inorgánica se hicieron extracciones con hexano y THF. En la Figura 5.7 se muestran los espectros de IR-TF para el Ormosil con el 20% de PDMS-OH antes y después de las extracciones. El Ormosil con y sin extracción presentaron las señales que corresponden a la fase inorgánica ( $\text{SiO}_2$ ). Las señales de Si-O-Si a  $1027\text{cm}^{-1}$  (vas) y  $793\text{cm}^{-1}$  (vs), además la correspondiente a los grupos Si-OH a  $945\text{cm}^{-1}$  [28,29]. También se observó la adsorción del agua en la superficie del material ( $3456\text{cm}^{-1}$ (v) and  $1638\text{cm}^{-1}$ ( $\delta$ )). La fase orgánica del Ormosil (PDMS-OH) se mostró en estos materiales con las señales correspondientes a los grupos C-H del PDMS a  $2934\text{cm}^{-1}$  y con la señal Si-C a  $1261\text{cm}^{-1}$ .

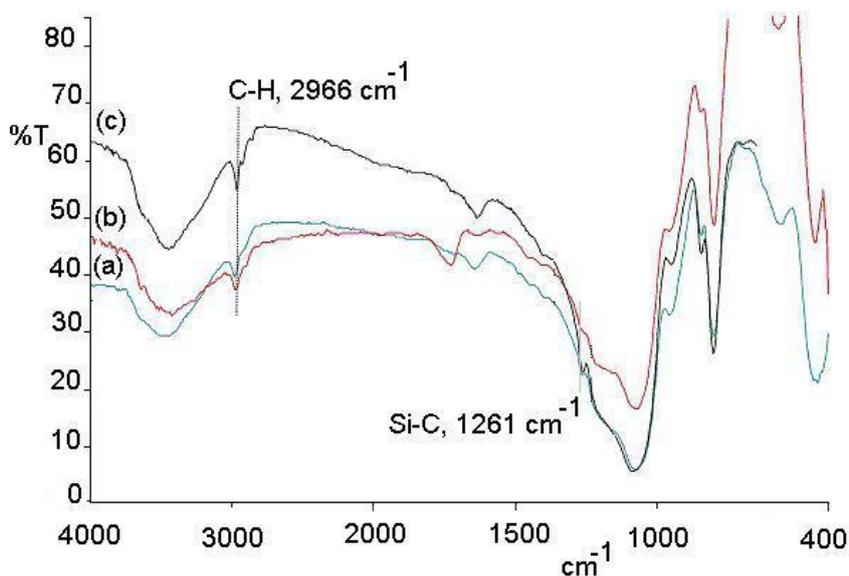
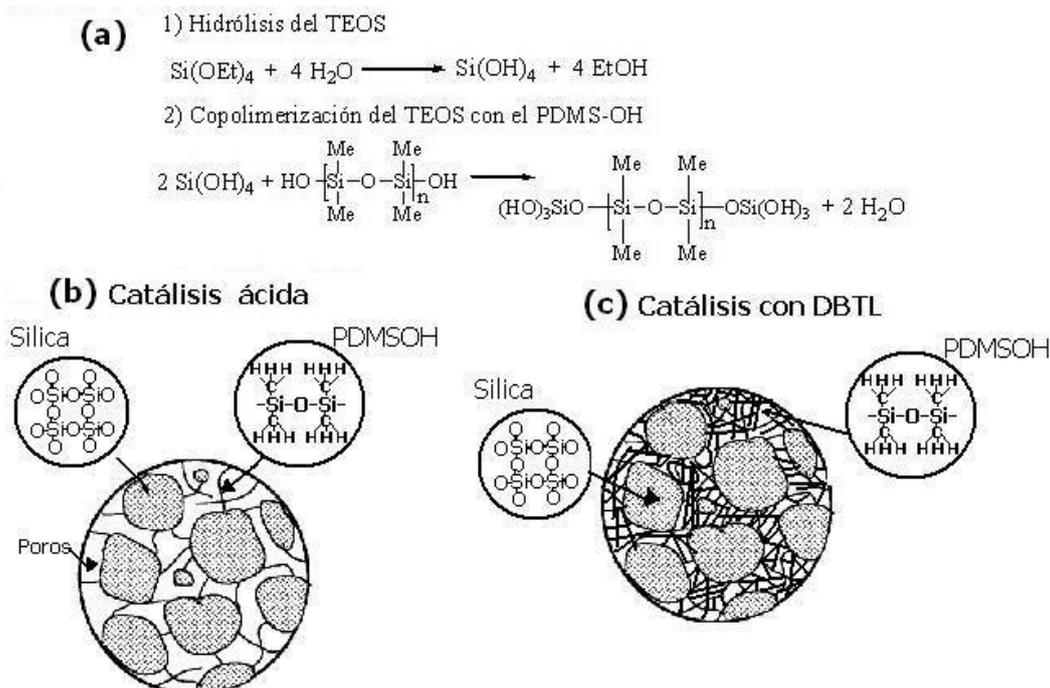


Figura 5.7. Espectros de IR-TF (a) Ormosil con el 20% de PDMS-OH (b) Ormosil después de la extracción con hexano (c) Ormosil después de la extracción con THF.

Estos resultados sugieren que el PDMS-OH se une mediante un enlace químico a los geles obtenidos de la polimerización del TEOS. Los estudios de Mackenzie sugieren que la estructura de un Ormosil se forma a partir de la copolimerización del ácido silícico formado por la hidrólisis total del TEOS con el PDMS-OH (Esquema 5.3a) [17]. En catálisis ácida, las cadenas de PDMS se entrecruzan con las partículas gel formadas por el TEOS. Las cadenas del siloxano proporcionan elasticidad y permiten la formación de poros en estos materiales como se propone en el Esquema 5.3b.



Esquema 5.3. (a) Reacciones químicas involucradas en la formación de los ORMOSILES de TEOS/PDMS [17] (b) Estructura propuesta para un ORMOSIL sintetizado con catálisis ácida [17]. (c) Estructura propuesta para un ORMOSIL sintetizado con DBTL como catalizador.

Para el caso estudiado, cuando se usa el DBTL como catalizador, se ha observado ORMOSILES compactos con poca porosidad (Esquema 5.3c). Los resultados obtenidos para estos materiales permiten proponer que debido a que el DBTL es un catalizador de condensación, las cadenas de PDMS-OH se entrecruzan entre sí y con la SiO<sub>2</sub> formando estructuras pocos poros que caen en el rango de los mesoporos, tal y como se observó en la distribución de poros de estos materiales. El diámetro promedio fue de aproximadamente 3 nm (Figura 5.6b).

### V.3.3 Comportamiento de ORMOSILES ante Esfuerzos de Compresión

La Figura 5.8a muestra las curvas de tensión-deformación observadas para los ORMOSILES con diferente concentración de PDMS-OH cuando se someten a esfuerzo de compresión. El esfuerzo máximo a la ruptura ( $\sigma_{\max}$ ) y el porcentaje de deformación (%d) se incrementa con el porcentaje de PDMS-OH. Un esfuerzo de 1.8 MPa y %d=11.5 fueron observados para el ORMOSIL con el 60% de PDMS-OH, mientras que un  $\sigma_{\max}=0.7$  MPa y %d=4.3 se determinaron para el ORMOSIL con el 10% de PDMS-OH.

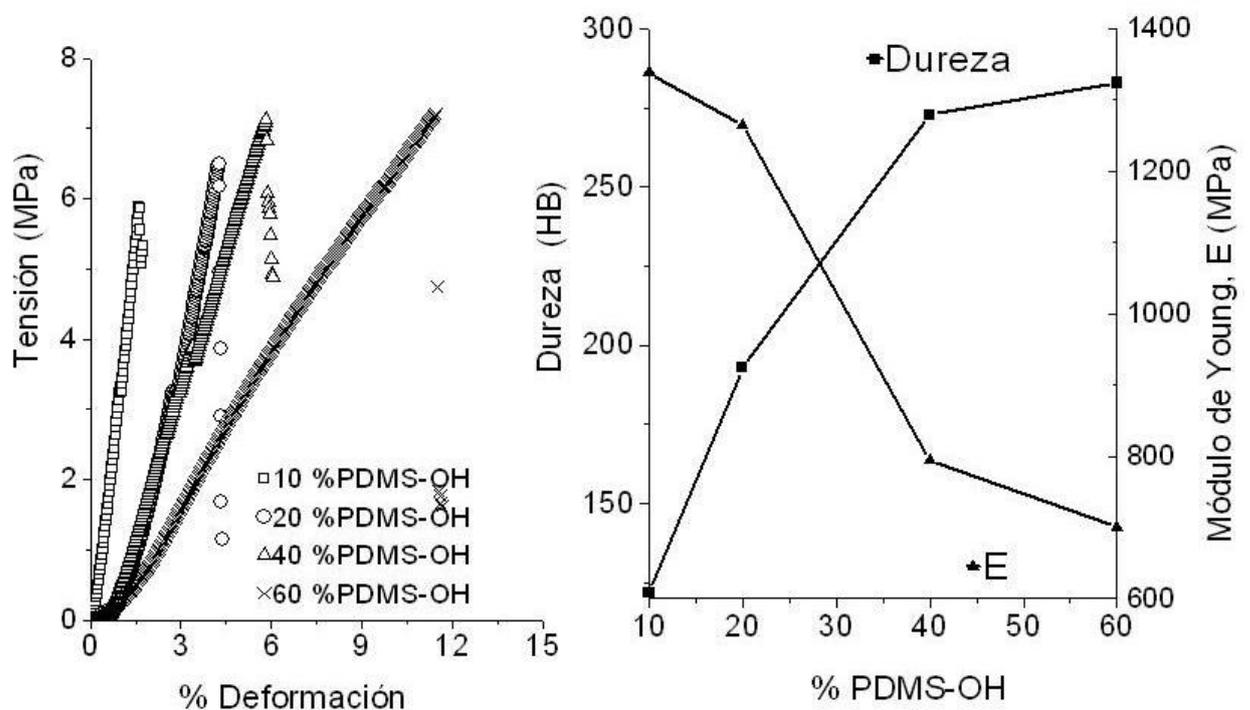
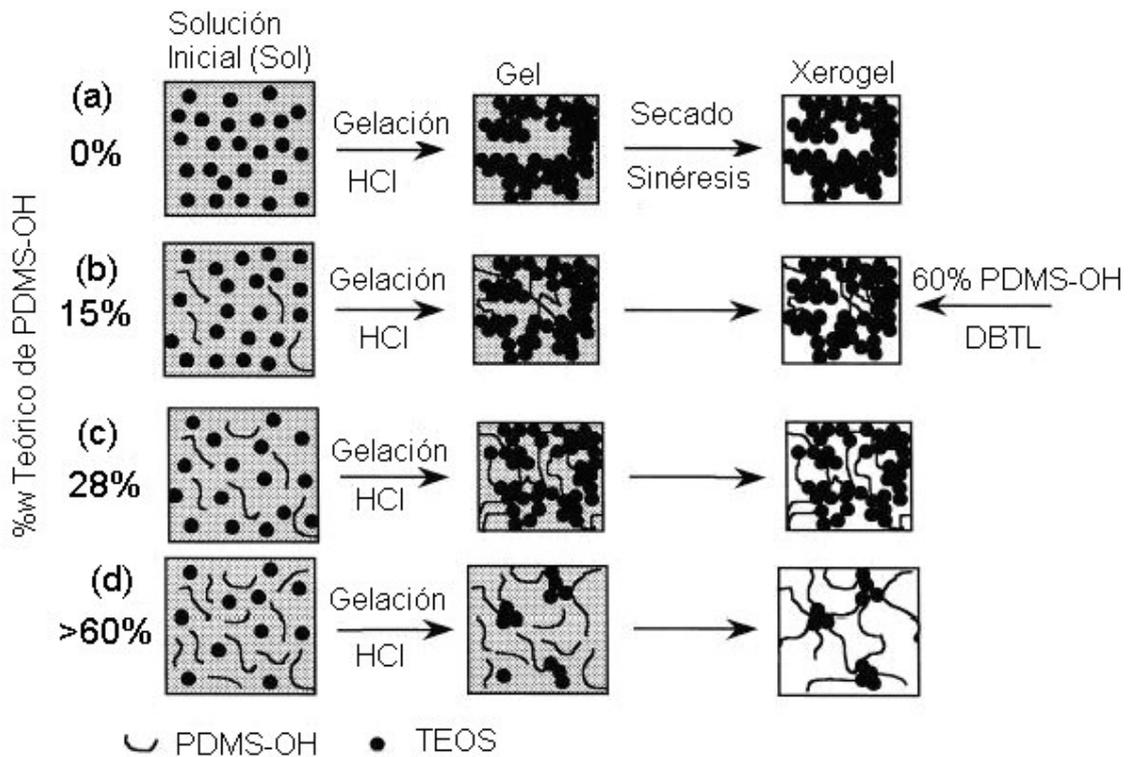


Figura 5.8. Resultados de ensayos de compresión para los ORMOSILES (a) Curvas de tensión-deformación (b) Cambios de la dureza y el módulo elástico (E) con la concentración de PDMS-OH.

El módulo de elástico (E) disminuye con el incremento de PDMS-OH en el ORMOSIL, debido al incremento en la elasticidad de estos materiales (Figura 5.8b). Sin embargo, la dureza medida en Brinell (HB), se incrementó con la adición del oligómero, como se muestra en la figura 5.12b. La dureza del ORMOSIL con el 60% de PDMS-OH fue de 283 HB mientras que el ORMOSIL con el 10% de PDMS-OH es de 122 HB.

El incremento de la elasticidad en los ORMOSILES sintetizados usando DBTL como catalizador es menor a sus análogos obtenidos con HCl, donde el ORMOSIL con el

60% de PDMS-OH pero obtenido con catálisis ácida, alcanza deformaciones de hasta el 50% [21]. El Esquema 5.4, muestra un diagrama que ejemplifica la gelificación de los ORMOSILes en medio ácido. En este caso, las cadenas del PDMS-OH actúan como entrecruzante entre las partículas sol formadas por el alcóxido. A mayor concentración de polímero, este puede condensarse con el mismo alargando la cadena y formando una estructura con un porcentaje importante de fracciones lineales. De esta manera, se evita el encogimiento o sinéresis del material, formando materiales meso porosos y elásticos. Sin embargo, hay que recordar que el catalizador utilizado en la síntesis de estos ORMOSILes es un catalizador neutro, DBTL, que no favorece la formación de estructuras lineales en el alcóxido ni el alargamiento de la cadena del PDMS-OH si no más bien forma estructuras compactas y rígidas (Esquema 5.4 b).



Esquema 5.4. Esquema de polimerización y formación de la estructura de un ormosil usando HCl y DBTL como catalizador [21].

Se observó la disminución de las fracturas en los ORMOSILes conforme se incrementa la concentración de PDMS-OH. La Figura 5.9 muestra los xerogeles obtenidos en cajas de petri para los ORMOSILes con diferente concentración de polímero. Una concentración del 20% de PDMS-OH en la red del ORMOSIL puede ser la más óptima para evitar las fracturas en el material.

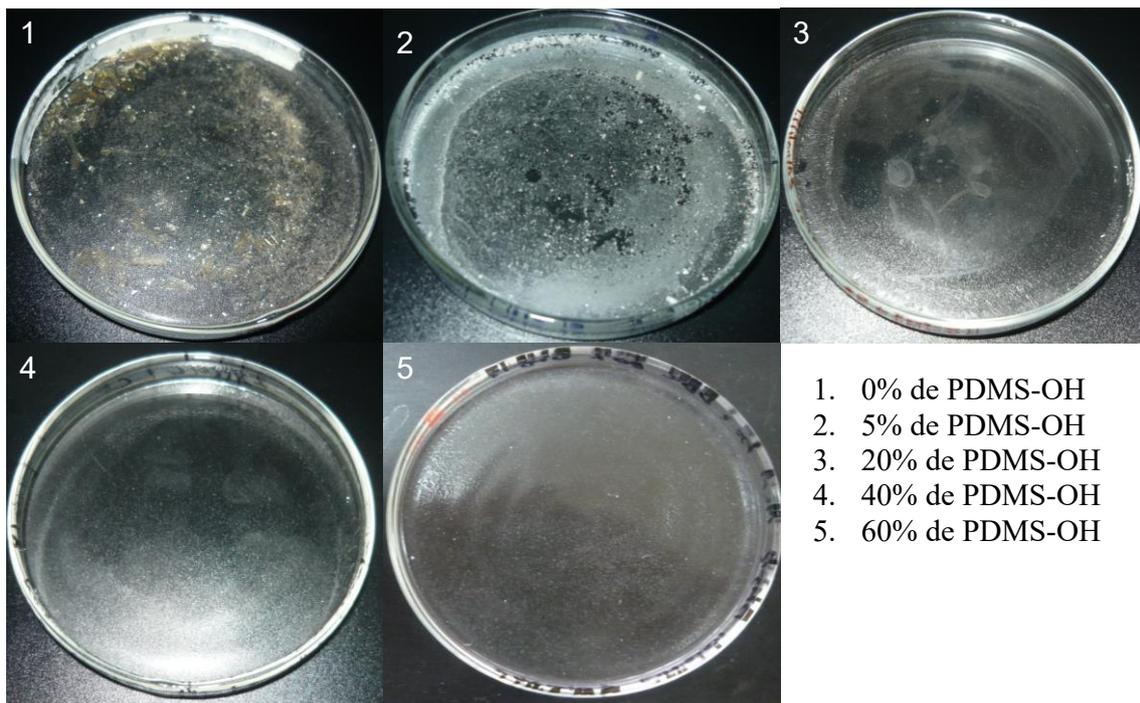


Figura 5.9. Películas en caja de petri para ORMOSILes con diferente concentración de PDMS-OH

#### V.4 Conclusiones Capitulo V

La adición de polidimetilsiloxano silanol terminado permite la formación de geles más elásticos que los obtenidos a partir de la gelación del TEOS sin ningún aditivo. Estos materiales se sintetizaron con un catalizador de condensación neutro, DBTL, y mostraron elasticidad menor a la ya reportada para sus análogos sintetizados con HCl. Esto probablemente a que se forma una estructura más condensada, como se observó por RMN  $^{29}\text{Si}$  MAS, la condensación de los fragmentos lineales del PDMS-OH adicionado se lleva a cabo con los grupos  $\text{Q}^2$  presentes en la superficie de los geles de TEOS formados.

Debido a que el DBTL es un catalizador neutro que conduce la polimerización del TEOS vía un mecanismo similar al de un catalizador tipo base, entonces, no sólo se promueven las reacciones de condensación entre el siloxano y los geles de TEOS, si no además se observa el entrecruzamiento del polímero resultando estructuras compactas. Por lo tanto, se forman ORMOSILes con poca porosidad pero con mayor dureza.

La porosidad formada en estos xerogeles se debe al entrecruzamiento generado entre el siloxano y los cúmulos de geles de TEOS. Estos materiales mostraron una clara distribución de mesoporos alrededor de los 3 nm. Sin embargo, conforme se incrementa la cantidad de PDMS-OH en el ORMSIL, la porosidad disminuye debido a que el entrecruzamiento del siloxano es mayor.

La concentración a la cual se observó la formación de geles monolíticos, cuando el gel se seca bajo condiciones ambiente fue del 20%W de PDMS-OH. Esta concentración es la necesaria para evitar las fracturas en los xerogeles de TEOSL y es factible para utilizarse en formulación de consolidantes de piedra.

## V.5 Bibliografía

1. J. Brus and P. Kotlík, **Cracking of organosilicone stone consolidants in gel form**, *Studies in Conservation* (1996) 41, 55-59.
2. GW. Scherer, **Stress development drying of conservare-OH**, *Proceeding 4th International Symposium Conservation in Monuments in the Mediterranean*, (1997)
3. MJ. Mosquera, J. Pozo, L. Esquivias, **Stress during drying of two stone consolidants applied in monumental conservation**, *J Sol-Gel Sci. Techn.* (2003) 26 1227-1231.
4. MJ. Mosquera, J. Pozo, L. Esquivias, et.al. **Application of mercury porosimetry to the study of xerogels used as stone consolidants**, *J Non-Cryst Solid.* (2002) 311, 185-194.
5. R. Zarraga, D.E. Alvarez-Gasca, J. Cervantes, **Solvent effect on TEOS film formation in the sandstone consolidation process**, *Silicon Chemistry* (2002) 1, 397-402.
6. J. Delgado-Rodrigues. **Consolidation of decayed stones: a delicate problem with few practical solutions**, EC Advanced Study Course Technical Note(2001)
7. E. Aggelakopoulou, P. Charles, ME. Acerra, et.al. **Rheology optimization of particles modified consolidants**, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* (2002) 712, 261-266.
8. C. Miliani, ML. Velo-Simpson, GW. Scherer, **Particle-modified consolidants: A study on the effect of particles on sol-gel properties and consolidation effectiveness**, *J. of Cultural Heritage* (2007) 8, 1-6.
9. MJ. Mosquera, M. Bejarano, N. de la Rosa-Fox, et.al. **Producing crack-free colloidal-polymer hybrid gels by tailoring porosity**, *Langmuir* (2003) 19, 951-957.
10. MJ. Mosquera, DM. de los Santos, A. Montes, **Producing new stone consolidants for the conservation of monumental stone**, *Mater. Res. Soc Symp. Proc.* (2005) 852, 641-647.
11. S. Obi, **Replicated Optical Microstructures in Hybrid Polymers: Process Technology and Applications**, Tesis de Doctorado Institute of Microtechnology University of Neuchâtel (2006)
12. K.G. Sharp, **Star alkoxy silane molecules gels and appreciably tough glasses**, *Journal of Materials Chemistry* (2005) 15, 3812-3820.

13. M. Noun, R. Gajerski, S. Siwulski, **Thermal decomposition of silica-methyltrimethoxysilane hybrid glass studied by mass spectrometry**, *Optica Applicata* (2005) 34, 901-906.
14. R. Gvishi, G. Strum, N. Shitrit, et.al. **Optical waveguide fabrication using a fast sol-gel method**, *Optical Materials* (2008) 30(11), 1755-1758
15. E.O.K. Chakrabarti, H.Y. Jung, et.al. **Microstructures and mechanical properties of organically modified silicate prepared under various process conditions**, *Mat. Sci. Eng.* (2002), 90, 60-66.
16. HH. Huang, B. Orlor and GL. Wilkes, **Structure-property behavior of new hybrid materials incorporating oligomeric species into sol-gel glasses. 3. effect of acid content, tetraethoxysilane content, and molecular weight of poly(dimethylsiloxane)**, *Macromolecules* (1987) 20, 1322-1330
17. JD. Mackenzie, YJ. Chgung, Y. Hu, **Rubbery ormosils and their applications**, *J of Non-Cryst. Sold*, (1992) 147&148, 271-279.
18. Y. Hu and JD. Mackenzie, **Structure-related mechanical properties of ormosils by sol-gel process**, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* (1992) 271, 681-686.
19. Y. Hoshino, J.D. Mackenzie, **Viscosity and structure of ormosil solutions**, *J. Sol-Gel Sci Techn.* (1995) 5, 83-92.
20. A. Makishima, J.D. Mackenzie, **Hardness equation for ormosils**, *J. Sol-Gel Sci Techn* (2000) 19, 627-630
21. O. Foussaier, M. Menetrier, JJ. Videau, et.al. **Polydimethylsiloxane-based ORMOSIL microstructure: correlation with compressive behavior**, *Materials Letters* (2000) 42, 305-310.
22. E. Wendler, D.D. Klemm, R. Sneathlage, **Consolidation and hydrophobic treatment of natural stone**, in J.M. Baker, P.J. Nixon, A.J. Majumdar, H. Davies (Eds.), *Proceedings of Fifth International Conference on Durability of Building Materials and Components*, Brighton, Chapman and Hall, (1991)
23. MJ. Mosquera, DM. de los Santos, L. Valdez-Castro, et.al. **New route for producing crack-free xerogels: Obtaining uniform pore size**, *J. Non. Crist. Sold* (2008) 354, 645-650
24. R. Zárraga, **Sobre la evidencia y problemáticas en la formación del enlace siloxano en materiales pétreos consolidados con Alcoxisilanos**, Tesis de Doctor, Universidad de Guanajuato, México (2006)

25. R. Zarraga, J. Cervantes, C. Salazar-Hernández, et.al. **Polydimethylsiloxane hydroxyl terminated effects on creating more compliant films in stone consolidation by adding a short-chain siloxane to TEOS**, *J. of Cultural Heritage*, enviado
26. T.Higuchi, K.Kuramada, S. Nagamine, et.al. **Effect of addition of polymeric species with ether moieties on porous structure of silica prepared by sol-gel method**, *Journal of Materials. Science* (2000) 35(13), 3237-3243
27. J. Tóth **Adsorption, Theory, Modeling and Analysis**, Marcel Dekker. Inc (2002)
28. I.K. Battisha, A.El Beyall, S.Abd et.al. **Development of the FTIR properties of nano-structure silica gel doped with different rare elements, prepared by sol-gel route**, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* (2007) 41, 129-137
29. M. Stefanescu, M. Stoia, O. Stefanescu, **Thermal and FT-IR study of the hybrid ethylene-glycol–silica matrix**, *J Sol-Gel Sci Techn* (2007) 41,71–78

## CAPITULO VI

### Formulaciones Híbridas TEOS/ SiO<sub>2</sub>-ST/PDMS-OH

#### VI.1 Aspectos a Considerar

##### VI.1.1 Propiedades de compositos (TEOS/SiO<sub>2</sub>) y ORMOSILes (TEOS/PDMS)

En los capítulos anteriores se ha estudiado a detalle la síntesis y propiedades de formulaciones similares de consolidantes base TEOS con aditivos (sílice coloidal y PDMS-OH). Dichas formulaciones tienen ciertas similitudes con propuestas realizados por otros grupos de investigación [1-4]. De acuerdo a los resultados mostrados en este trabajo sobre las propiedades de los compositos (Capítulo IV), se puede proponer que la adición de sílice coloidal puede evitar las fracturas en los geles de TEOS a través del control de la porosidad. Sin embargo, estos materiales tienen como desventaja que se requieren concentraciones altas de sílice coloidal en la estructura del gel para mejorar considerablemente sus propiedades.

Como se ha descrito, la viscosidad de la solución sol de TEOS/SiO<sub>2</sub>-ST es dramáticamente afectada con el incremento de la concentración de SiO<sub>2</sub>-ST y es necesario adicionar grandes cantidades de disolvente para controlar esta propiedad reológica. Otro inconveniente, es que con alta concentración de SiO<sub>2</sub>-ST se generan geles blancos que ocasionan cambios físicos en las piedras tratadas. El cambio de coloración se evita sólo cuando la concentración de partículas es baja (menor al 5%). Scherer [2] ha indicado que con esta concentración de partículas se pueden mejorar las propiedades de la fase gel. Por otra parte, en este trabajo de tesis se ha observado que con esta carga de sílice coloidal en las soluciones sol de TEOS, se da lugar a la formación de geles microporos que no son lo suficientemente elásticos como para evitar las fracturas.

Con lo que respecta a los ORMOSILes, los resultados expuestos sobre su síntesis y caracterización (Capítulo V) indican que la adición del PDMS-OH modifica significativamente la dureza y la elasticidad de los geles de TEOS. Se observó que una concentración del 20% de PDMS-OH es la óptima para obtener geles libres de fracturas, pero sin porosidad.

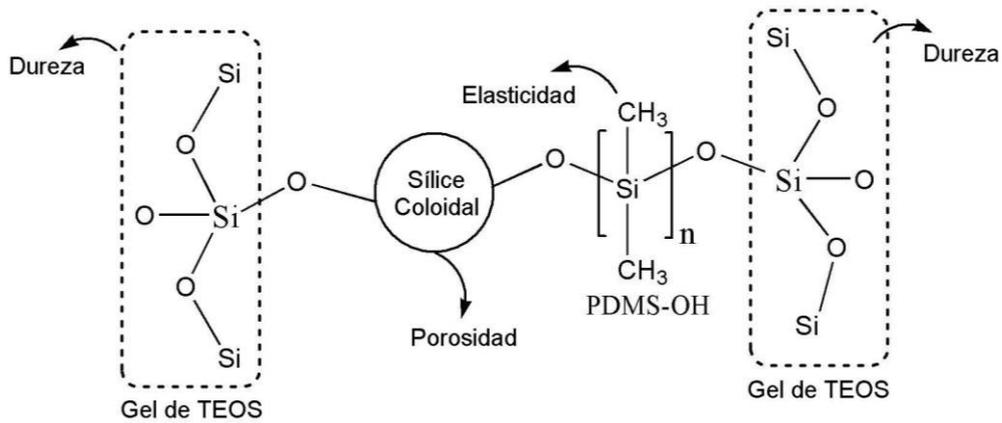
Sin embargo, no es posible sintetizar materiales elásticos y porosos adicionando sólo sílice coloidal o PDMS-OH en las formulaciones de TEOS. Lo ideal es obtener geles de TEOS que presentaran ambas propiedades.

### **VI.1.2 Materiales Híbridos**

Desde hace unos años se ha desarrollado la síntesis de materiales híbridos organico-inorgánicos [5-7]. Los materiales híbridos son un grupo de materiales que combinan propiedades de cerámicos y de polímeros orgánicos. Una de la síntesis de materiales híbridos se basa en el método sol-gel, dónde es posible introducir una fase orgánica en el esqueleto de un óxido inorgánico como lo es la sílice [6,7]. En general, la adición del material orgánico, como los son lo organosilanos u otros polímeros a la red de sílice, modifican la elasticidad de la red inorgánica.

Dependiendo de las propiedades que se desean obtener en el material, se eligen los componentes que conformarán la estructura del híbrido. Por ejemplo, Osaka et.al. [8] propusieron la adición de partículas de sílice y de nitrato de calcio a ORMOSILes para formar cerámicos con bioactividad. Por otro lado, la modificación de copolímeros de poliestireno/silica/acrilatos [9] o bien de diferentes copolímeros modificados con partículas de oxidos inorgánicos ha sido bien estudiada. La fase inorgánica se adiciona con el fin de incrementar la estabilidad térmica y la rigidez en los polímeros.

Se propone entonces la síntesis de materiales híbridos como una buena alternativa para obtener geles de TEOS porosos y elásticos. En esta sección, se desarrolla la síntesis de materiales híbridos de TEOS (TEOS/sílice coloidal/PDMS-OH) como una posible formulación de consolidante para piedra. El objetivo es obtener un gel híbrido que presente una estructura similar a la mostrada en el Esquema 6.1. Se propone que la sílice coloidal (180 nm en diámetro) puede controlar la porosidad del material, así como se ha observado en la síntesis de compuesto de TEOS/sílice coloidal (Capítulo IV). Además, con el fin de evitar las fracturas se adiciona PDMS-OH, el cual permite la formación de geles elásticos [10].



Esquema. 6.1. Estructura ideal del consolidante híbrido (TEOS/sílice coloidal/PDMS-OH)

De acuerdo a los resultados expuestos en el Capítulo I, el tipo de disolvente tiene un efecto sobre las propiedades de los geles de TEOS cuando la policondensación es catalizada por DBTL. Una porosidad mayor fue observada en los geles sintetizados en disolventes próticos (etanol), mientras que los geles obtenidos en disolventes apróticos mostraron un mayor grado de condensación. Por lo anterior, se ha realizado la síntesis de los geles híbridos en una mezcla de MEK/EtOH usando DBTL como catalizador.

## VI.2 Experimentación

### VI.2.1 Síntesis del materiales híbrido (TEOS/SiO<sub>2</sub>-ST/PDMS-OH)

La sílice coloidal usada para la preparación del material híbrido se obtuvo a través de la variación del método de Stöber (SiO<sub>2</sub>-ST), como previamente se ha explicado (capítulo 3). En la Tabla 6.1 se reportan las concentraciones de aditivos (SiO<sub>2</sub>-ST y PDMS-OH) y de disolventes utilizados en la síntesis de los híbridos. Se reportan dos formulaciones, en ambas la concentración de PDMS-OH usada fue del 20% en peso. Sin embargo, se emplearon concentraciones de SiO<sub>2</sub>-ST del 5 y 30 % en peso. H1-ME indica la formulación que contiene el 5% W de sílice coloidal y H2-ME el 30% W. Se utilizó TEOS (Fluka, 98% pureza) y los disolventes fueron una mezcla de MEK/EtOH (50/50%volumen), ambos grado reactivo.

Tabla 6.1. Consolidante híbrido (TEOS/SiO<sub>2</sub>-ST/PDMS-OH)

	TEOS (% W)	Aditivo (% W)		Disolvente (mL) por 3 g de TEOS	
		SiO <sub>2</sub> -ST	PDMS-OH	EtOH	MEK
H1-ME <sup>a</sup>	75	5	20	1.5	1.5
H2-ME <sup>b</sup>	50	30	20	1.5	1.5

(a) 5mL y (b) 3.7 mL de una solución con 0.03g/mL de SiO<sub>2</sub>-St para 3 g de TEOS.

El primer paso en esta síntesis es la preparación del sol de TEOS/SiO<sub>2</sub>-ST. Estos se prepararon mezclando el TEOS con diferentes cantidades de sílice coloidal, como se indica en la Tabla 6.1. Para iniciar las reacciones de policondensación del TEOS se adicionó una cantidad de agua de hidrólisis de  $h = 2$ , ( $h = \text{el mol H}_2\text{O/mol TEOS}$ ) y se utilizó el 1% w de DBTL (Gelest) como catalizador. El sol de TEOS/SiO<sub>2</sub>-ST se dejó en agitación magnética durante dos horas a temperatura ambiente, como etapa de pre-hidrólisis. Después se adicionó el PDMS-OH bajo agitación hasta obtener una solución homogénea. Las cantidades de TEOS y aditivos (SiO<sub>2</sub>-ST, PDMS-OH) en las formulaciones se calcularon considerando la hidrólisis/condensación completa del TEOS. El material híbrido se obtuvo dejando gelificar las soluciones sol en tubos de plástico (50/10 mm L/D) cerrados, donde las tapas tenían pequeños huecos para permitir la lenta evaporación de los disolventes. La gelación de las soluciones sol se observó en 4 días. Estos geles se dejaron secar a temperatura del ambiente hasta no observar ningún cambio en el peso (2-4 semanas).

## **VI.2.2 Caracterización del material híbrido (TEOS/SiO<sub>2</sub>-ST/PDMS-OH)**

### **VI.2.2.1 Propiedades Texturales**

Las propiedades texturales de las muestras fueron evaluadas por medio de las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K, las cuales se obtuvieron utilizando un Micromeritics ASAP-2010. Antes de realizar las mediciones, las muestras fueron desgasificadas por toda la noche a 100 °C y 7 μHg. El área de la superficie de las muestras se calculó usando el método de BET, mientras que el diámetro promedio de desorción se obtuvo por el método BJH utilizando el software del equipo.

### **VI.2.2.2 Análisis de la Incorporación del PDMS en la fase Inorgánica por RMN-MAS <sup>29</sup>Si**

La incorporación de PDMS-OH en la estructura de la sílice, se estudio por RMN-MAS de <sup>29</sup>Si en sólidos, usando un equipo de 300 MHz Varian Unit, operando en 59.58 Hz. Se utilizó un rotor de nitruro de silicio de 7 mm, el rotor giro a 4KHz con un d1 de 30s y un nt= 2000.

## VI.3 Resultados y Discusión

### VI.3.1 Propiedades de la fase sol y gel de los consolidante híbrido

La Tabla 6.2 muestra las propiedades observadas para los soles y geles de los consolidantes híbridos. En la tabla también se incluyen dos formulación que previamente se han estudiado; T-ME de composición similar a las observadas en el consolidantes comercial [11] y la del ORMOSIL [10]. La cantidad de PDMS-OH que se adicionó en las formulaciones de híbridos (H1-ME, H2-ME) fue del 20% W, de acuerdo a lo ya estudiado en el Capítulo V. Recordar que una concentración del 20% W de PDMS-OH aumenta la elasticidad de los geles de TEOS evitando su fractura. La sílice coloidal adicionada (SiO<sub>2</sub>-ST) fue del 5%W y 30 %W para H1-ME y H2-ME respectivamente.

Tabla 6.2. Propiedades para el sol y gel del híbrido TEOS / SiO<sub>2</sub>-ST/PDMS-OH

	Propiedades de sol		Propiedades de Gel		
	Viscosidad, $\eta$ (25°C, mPa·s)	Tiempo de Gelificación (25°C, hr)	ABET (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	Diametro de Poro (nm)
H1-ME	1.6	96	436.9	0.229	2.1
H2-ME	1.8	96	557.4	0.4296	3.6
T-ME <sup>a[13]</sup>	1.2	168	4.1	0.0033	---
ORMOSIL <sup>b[11]</sup>	1.5	120	2.6	0.0049	---

(a) TEOS polimerizado con DBTL como catalizador en una mezcla de EtOH/MEK. b) Ormosil TEOS/PDMS-OH (80:20 %W), catalizado por DBTL in Etanol.

Se observaron tiempos de gelificación diferentes y valores de viscosidad baja para todas las soluciones sol estudiadas,  $\eta < 2$  mPa·s. Aunque la formulación híbrida contiene sílice coloidal, ésta no provocó un aumento en la viscosidad del TEOS pero si disminuye el tiempo gelificación. Las propiedades reológicas de las soluciones sol de los híbridos fueron controladas con la cantidad de disolvente adicionado. La viscosidad observada para las formulaciones híbridas fue menor a la mostrada por consolidantes comerciales, la cual se encuentra entre 2-3.3 mPa s [12]. Sin embargo, es ligeramente mayor a la viscosidad de T-ME y del ORMOSIL, formulaciones sintetizadas a una dilución similares a las usadas para H1-ME y H2-ME.

### VI.3.2 Propiedades texturales de híbridos TEOS/SiO<sub>2</sub>-ST/PDMS-OH

Como se ha discutido anteriormente, los xerogeles de TEOS (Capítulo I) y los del ORMOSIL (Capítulo V) pueden ser considerados como materiales no porosos. El volumen poroso determinado para el T-ME fue de 0.0033 cm<sup>3</sup>/gr, mientras que 0.0049 cm<sup>3</sup>/g fue observado para el ormosil sintetizado con el 20 % W de PDMS-OH. La Figura 6.1a muestra las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> para T-ME y el ORMOSIL (TEOS/PDMS-OH, 80:20 %W). De acuerdo a los resultados mostrados en el Capítulo V, la adición del siloxano al TEOS permite la formación de geles monolíticos con una porosidad despreciable.

La adición de partículas de sílice coloidales en los xerogeles del híbrido, permite la formación de materiales micro y mesoporosos. La Figure 6.1b muestras las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> para estos materiales. Cuando se adicionó el 5% de SiO<sub>2</sub>-ST (H1-ME), se formaron materiales microporosos (isoterma tipo I), prácticamente sin lazo de histéresis. Esto indica la formación de poros muy similares en la estructura de los geles. Agregando un 30% de SiO<sub>2</sub>-ST (H2-ME) se observó la formación de materiales mesoporosos (isoterma tipo IV) con un lazo de histéresis H2, el cual se observa en materiales formados por agregados de partículas. De acuerdo con estos resultados, la sílice coloidal usada como aditivo en la síntesis de consolidantes híbridos mejora la porosidad formando de micro hasta mesoporos según se incrementa la concentración de SiO<sub>2</sub>-ST.

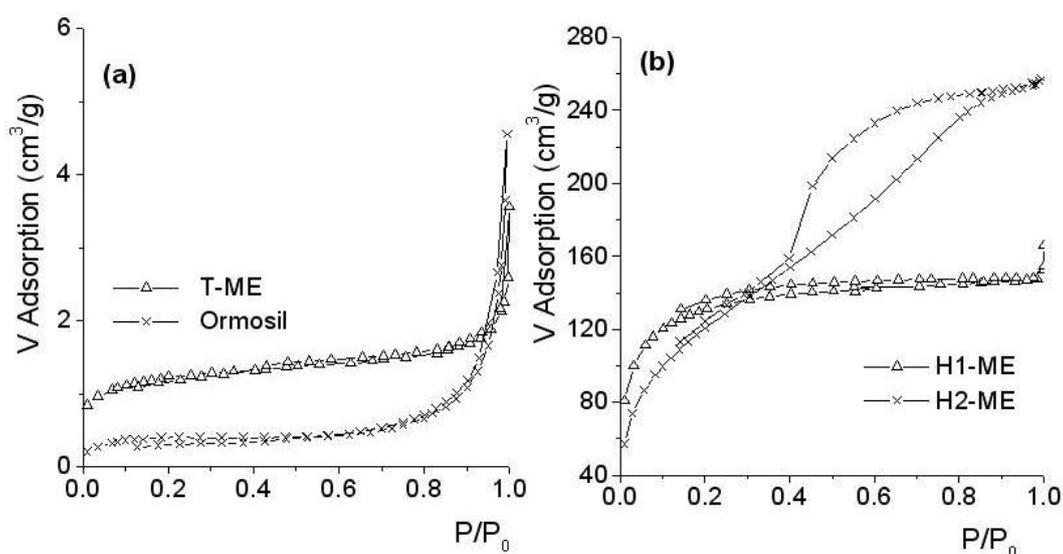


Figura 6.1. Isotherma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> (a) xerogeles de TEOS y Ormosil (b) Xerogeles híbridos

### VI.3.3 Incorporación del PDMS-OH en la estructura del TEOS/SiO<sub>2</sub>-ST/PDMS-OH

La Figura 6.2 muestra el análisis de RMN-MAS <sup>29</sup>Si para H1-ME. En él, es posible observar la unión química entre el PDMS-OH y la sílice. Usando la anotación de Q<sup>n</sup> para describir el ambiente químico alrededor del átomo de Si [13,14], puede observarse las especies Q<sup>1</sup> (alrededor de -84.1 ppm), Q<sup>2</sup> (alrededor de -96.4 ppm) y Q<sup>3</sup> (alrededor de -102. el ppm) correspondiendo a la red inorgánica de la sílice. Las especies D (alrededor de -12 ppm) correspondiendo al polidimetilsiloxano adicionado. Resultados similares fueron observados para H2-ME.

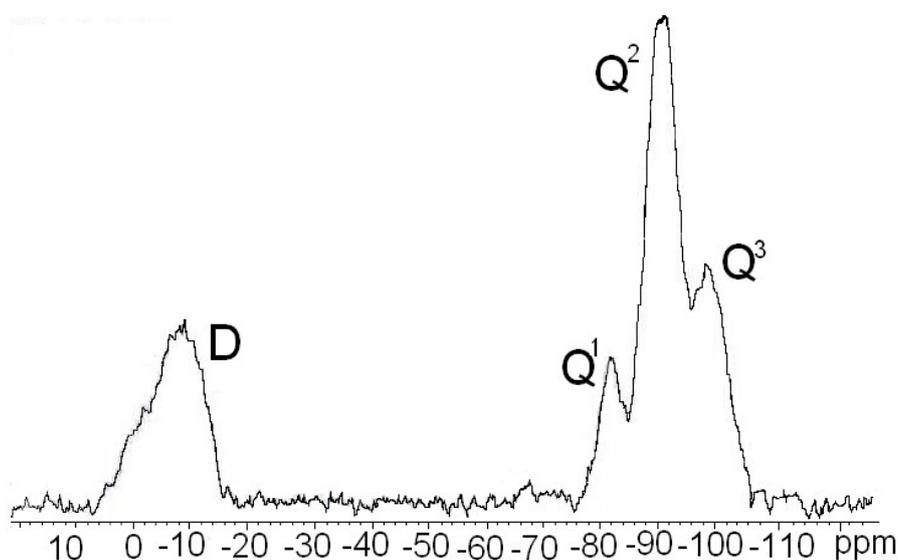


Figura 6.2. RMN de <sup>29</sup>Si MAS para el híbrido TEOS/SiO<sub>2</sub>-ST/PDMS-OH.

Por lo observado, las cadenas de PDMS-OH permiten mejorar la elasticidad de la sílice formando película de TEOS libres de fracturas. La Figure 6.3 muestra una fotografía de las películas obtenidas en caja de Petri de los diferentes consolidantes estudiados. Estas se obtuvieron por la adición de 1.5 ml de las soluciones sol en las cajas de petri y dejando que estas se gelificaran y secaran a condiciones normales del laboratorio. Una película altamente fracturada se obtuvo por T-ME (Figura 6.3a), formulación similar a la de un consolidante comercial. Películas sin fracturas fueron obtenidas cuando se adicionó el PDMS-OH en las formulaciones (ormosil, Figura 6.3b e híbrido, Figuras 6.3c y d). Sin embargo, se obtuvo una película transparente en el caso del ormosil, mientras que películas opacas y blancas para H1-ME y H2-ME respectivamente.

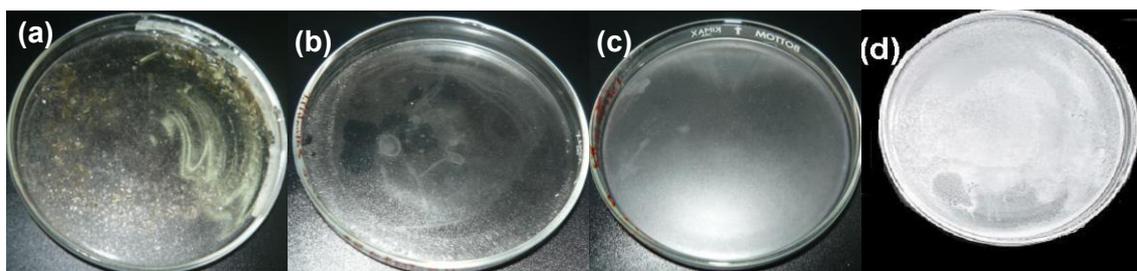


Figura 6.3. Películas para los consolidantes (a) T-ME (b) Ormosil (c) H1-ME (d) H2-ME

Recientemente se ha informado del uso de sílice coloidal comercial (Ludox) como consolidante [15]. Las partículas coloidales inducen cambio significativo en los parámetros cromáticos de las muestras tratado con éstos [28]. De acuerdo a los resultados aquí mostrados, el color y la porosidad en los consolidante híbrido depende de la cantidad de sílice coloidal adicionada. H2-ME con un contenido mayor de  $\text{SiO}_2$ -ST permite la formación de geles libres de fracturas, mesoporos que mostraron un incremento importante en la porosidad. Sin embargo, se obtienen geles de color blanco en el gel. Entonces, la aplicación de H2-ME en la piedra pude originar cambios visuales en las características de las muestras tratadas con esta formulación. Por otro lado, H1-ME con menor concentración de  $\text{SiO}_2$ -ST, formó geles libres de fracturas, microporosos, ligeramente opacos. Estas propiedades pueden sugerir el posible uso de H1-ME como consolidante para piedra.

La microestructura de estos materiales se observó por microscopia electrónica de barrido (SEM) y microscopia de fuerza atómica (AFM). La Figura 6.4a muestra la SEM para H1-ME. En este material, la estructura se forma de pequeñas partículas esféricas aglomeradas. Estos materiales presentaron una alta rugosidad. En la Figura 6.4b se puede observar la topografía de la superficie de H1-ME vista por AFM. La rugosidad en los geles híbridos se debe seguramente al entrecruzamiento entre el PDMS-OH con los aglomerados formados por el TEOS/ $\text{SiO}_2$ -ST.

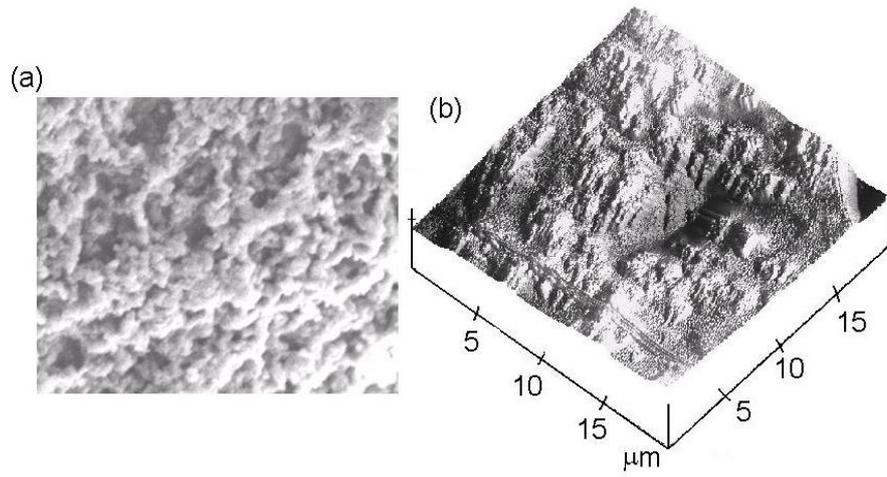


Figura 6.4. Microestructura para H-ME (a) SEM (b) AFM

#### **VI.4 Conclusiones Capítulo VI**

La adición tanto de la sílice coloidal y PDMS-OH en soluciones sol de TEOS permiten la formación de geles híbridos donde se optimizan las propiedades de porosidad y elasticidad de la fase gel. Con una concentración del 5% de SiO<sub>2</sub>-ST y el 20% de PDMS-OH en la estructura del gel, se obtienen geles monolíticos y porosos. Esta formulación podría ser utilizada como un consolidante de piedra, ya que forma geles casi transparentes. La adición de una cantidad mayor del 5% de sílice coloidal incrementa la porosidad pero se obtienen geles blancos.

## VI.5 Bibliografía

- 38) E. Aggelakopoulou, P. Charles, ME. Acerra, et.al. **Rheology optimization of particles modified consolidants**, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* (2002) 712, 261-266.
- 39) C. Miliani, ML. Velo-Simpson, GW. Scherer, **Particle-modified consolidants: A study on the effect of particles on sol-gel properties and consolidation effectiveness**, *J. of Cultural Heritage* (2007) 8, 1-6.
- 40) M.J. Mosquera, D.M. De los Santos, A. Montes, **Producing new stone consolidants for the conservation of monumental stones**. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* (2005) 852, 81-83
- 41) E. Wendler, D.D. Klemm, R. Snethlage, **Consolidation and hydrophobic treatment of natural stone**, in J.M. Baker, P.J. Nixon, A.J. Majumdar, H. Davies (Eds.), *Proceedings of Fifth International Conference on Durability of Building Materials and Components, Brighton* (1991)
- 42) H. Schmidt, **New Type of non-crystalline solids between inorganic and organic materials**, *J of Non-Cryst. Sold.* (1985) 73, 681-691.
- 43) M. Zhingang, G. Jiandung, Y. Huai, et.al. **Preparation and characterization of inorganic–organic hybridproton exchange membranes based on phosphorylated PVA and PEG-grafted silica particles**, *J Sol-Gel Sci Techn.* (2008) 48, 267–271.
- 44) G. Kickelbic, **Hybrid inorganic-organic mesoporous materials**, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2004) 43, 3102-3104
- 45) Y. Aburatani, K. Tsuru, S. Hayakawa, et.al. **Mechanical properties and microstructure of bioactive ORMOSILs containing silica particles**, *Materials Science and Engineering C* (2002) 20, 195-198.
- 46) T. Kotoky, S.K. Dolui, **Synthesis of polystyrene/silica hybrid composites by the sol-gel method: effect of introduction of a flexible component (butyl acrylate) into the silylated polystyrene backbone**, *Coll. Polym. Sci.* (2006) 284, 1163-1169
- 47) R. Zarraga, **Polydimethylsiloxane hydroxyl terminated effects on creating more compliant films in stone consolidation by adding a short-chain siloxane to TEOS**, *J. of Cultural Heritage*, enviado.
- 48) C. Salazar-Hernández, R. Zárrega, S. Alonso, et.al. **Effect of solvent type on polycondensation of TEOS catalyzed by DBTL as used for stone consolidation**, *J Sol-Gel Sci Techn.* (2009) 49 (3), 301-.310

- 49) P. Maravelaki-Kalaitzaki P, Kallithrakas-Kotos N, Agioutantis et.al. **A comparative study of porous limestones treated with silicon-based strengthening agents**, *Progress in Organic Coating* (2008) 62, 49-60.
- 50) M.A. Brook, **Silicon in Organic, Organometallic and Polymer Chemistry**, Wiley & Sons Inc., New York (2000)
- 51) J. Cervantes, G. Mendoza-Díaz, DE. Álvarez-Gasca, et.al. **Application of  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  magic angle spinning nuclear magnetic resonance to studies of the building materials of historical monuments**, *Solid State Nuc.l Magn. Reson.*(1999) 13, 263-269.
- 52) E. Zendri, G. Biscontin, I. Nardini et.al. **Characterization and reactivity of silicatic consolidants**, *Construction and Building Materials* (2007) 21, 1098-1106.

## **CAPITULO VII**

### **APLICACIÓN DE NUEVAS FORMULACIONES DE CONSOLIDANTES EN CANTERA ROSA**

#### **VII.1 Aspectos a Considerar**

De acuerdo a lo expuesto en la Introducción de este trabajo, dependiendo del tipo de deterioro observado en la piedra a tratar se debe seleccionar un tratamiento para su restauración y conservación. Los cuales son de dos tipos la consolidación y la hidrofugación. El primero tiene como objetivo restaurar la cohesión perdida en el material deteriorado, mientras que el segundo busca evitar que continúe el daño ocasionado por el agua en el material.

Sea cual sea el tratamiento empleado debe evaluarse la eficiencia de éste. Por ejemplo, para los hidrofugantes, se valora la capacidad por disminuir la entrada del agua en la piedra, mientras que en los consolidantes el incremento en la resistencia mecánica del material.

Tres aspectos deben ser siempre bien estudiados en los tratamientos de piedra: la compatibilidad del producto aplicado con la roca, la eficacia del tratamiento, es decir si con el tratamiento aplicado se consigue el fin propuesto, y por último la resistencia a los principales agentes de deterioro que actúan sobre el monumento tratado [14].

Uno de los aspectos abordados en este proyecto ha sido el desarrollo de formulaciones de consolidantes base TEOS con diferentes aditivos (sílice coloidal y el polidimetilsiloxano silanol terminado). Esto debido a que los consolidantes comerciales que contienen alcóxidos de silicio, principalmente el TEOS [2] han presentado varias deficiencias, como lo son:

1. Forman de películas no porosas que disminuyen drásticamente la permeabilidad al vapor de agua en el material pétreo tratado.
2. Se obtienen geles de TEOS con bajo grado de condensación
3. Las películas depositadas en muchos casos presentan fracturas.

Los Capítulos anteriores se muestra el estudio de las formulaciones desarrolladas en este trabajo de investigación, así como el efecto que tienen estos aditivos sobre las propiedades de los geles de TEOS. En este capítulo se estudia el efecto de las diferentes formulaciones de los nuevos consolidantes que se han estudiado anteriormente sobre muestras de cantera rosa.

Las muestras de cantera rosa utilizadas para este estudio fueron obtenidas de la roca colocada en el monumento a Sostenes Rocha de Guanajuato-México, durante los trabajos de restauración que se realizaron a este monumento histórico. Este monumento fue construido en 1955, en la ciudad de Guanajuato México en honor al General Sostenes Rocha. La Figura 7.1 muestra una fotografía del monumento antes y después de haberse realizado los trabajos de restauración.

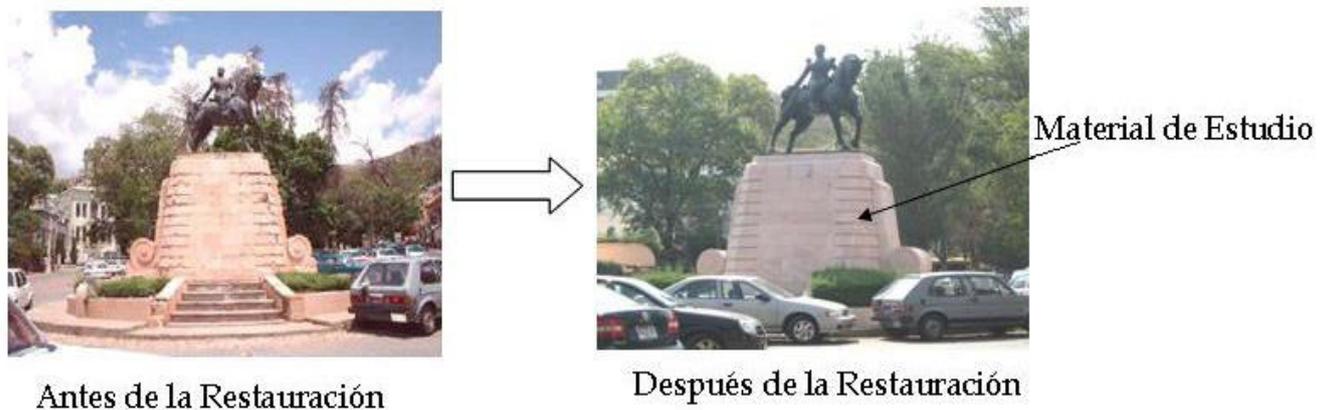


Figura 7.1. Monumento estudiado de Sostenes Rocha

La Cantera Rosa es una piedra que puede clasificarse como una toba riolítica, la cual es de origen volcánico. Este tipo de piedra se compone principalmente por cuarzo, feldespato potásico, plagioclasa, biotita, microclina. Además, puede contener minerales en bajo contenido como: magnetita, apatita, pirita, circón, etc. Este tipo de roca contiene una baja proporción de arcillas y es una roca de lenta meteorización [8, 12].

En la Tabla 7.1 se muestran algunas de las propiedades observadas para la muestra de cantera rosa utilizada en este trabajo. De acuerdo a los valores de dureza determinados se puede considerar este material como una piedra deteriorada que ha soportado procesos de intemperismo natural. La dureza en Mohs determinada para este material

fue de 2.9, mientras que los valores comunes observados para este tipo de material son alrededor de 6.

Tabla 7.1. Propiedades de la Cantera Rosa utilizada

%Porosidad accesible al agua <sup>1</sup>	20 ± 2.1	E (MPa) <sup>4</sup>	7.64 ± 0.52
Dureza (HB) <sup>2</sup>	149.3 ± 2	θ (°) <sup>5</sup>	50.85 ± 5.5
Dureza (Mohs) <sup>3</sup>	2.9	Resistencia a la cristalización de sales (ciclos) <sup>6</sup>	6
σ <sub>max</sub> (MPa) <sup>4</sup>	24.3 ± 4.5	Permeabilidad al vapor de agua, J (g m <sup>2</sup> /s) <sup>7</sup>	6.3X10 <sup>-8</sup>
%d <sub>max</sub> <sup>4</sup>	3.6 ± 0.6		

<sup>1</sup> Determinada de acuerdo a la Norma Francesa RILLMEN. <sup>2</sup> Dureza Brinell. <sup>3</sup> Obtenida a partir de la dureza en HB medida (200HB = 4Mohs). <sup>4</sup> Determinados por ensayos de compresión de 8 probetas. <sup>5</sup> ángulo de contacto. <sup>6</sup> Se utilizó una solución 20% W de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 H<sub>2</sub>O. <sup>7</sup> Flujo difusivo de vapor de agua a través de la piedra.

## VII.2 Experimentación

### VII.2.1 Formulaciones utilizadas para consolidar las muestras de cantera rosa

Una vez que fue concluido el estudio sobre el desarrollo de las formulaciones, tres de ellas fueron utilizadas para consolidar muestras de cantera rosa del monumento ya descrito de la Ciudad de Guanajuato. Se seleccionaron tres tratamientos para evaluar su eficiencia como consolidantes. En el primer caso, TEOS en una mezcla de MEK/acetona (T-ME). Esta formulación se utilizó para estudiar el efecto del alcóxido como consolidante sin ningún aditivo. La composición es similar a la de un consolidante comercial. Se empleó también, el ormosil (TEOS/PDMS-OH) y finalmente la del híbrido TEOS/SiO<sub>2</sub>-ST/PDMS-OH (H-ME). En la Tabla 7.2 se muestra la composición de estas formulaciones. En todos los casos se empleó DBTL como catalizador.

Tabla 7.2 . Condiciones de síntesis y propiedades de las formulaciones aplicadas en cantera rosa

	TEOS <sup>(a)</sup> (% W)	Aditivos (% W) <sup>(b)</sup>		Disolvente (mL) por 3 gr de TEOS		Características de la solución sol		Características del gel	
		SiO <sub>2</sub> -ST	PDMS-OH	EtOH	MEK	$\eta$ @25°C (mPa·s)	tg @25°C (hr)	ABET (m <sup>2</sup> /g)	Vp (cc/g)
T-ME	100	---	----	1.5	1.5	1.09	168	4.1	0.0033
Ormosil	80	--	20	3	---	1.2	>168	2.5	0.0025
H-ME	75	5	20	1.5	1.5	1.6	96	436.9	0.229

(a) El catalizador de policondensación utilizado en todas las formulaciones fue el di-n-butil-dilaurato de estaño, DBTL @ 1%W. Se utilizó una cantidad de agua de hidrólisis de h=2 (h=mol agua/mol TEOS). (b) Para calcular el % de aditivos se consideró la total hidrólisis/condensación del TEOS.

### VII.2.2 Aplicación de las formulaciones en las probetas de cantera rosa

La identificación de las fases mineralógicas presentes en la cantera rosa utilizada en este estudio se realizó por difracción de rayos X, (DRX, *X-Ray difracción*). Se utilizó la muestra en polvo, la cual se molió finamente usando un mortero de ágata. El equipo utilizado fue un SIEMENS D-500 acoplado a un tubo de ánodo de cobre ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ), a una potencia de 30 KV y corriente de 20 mA.

Las diferentes soluciones sol de los consolidantes fueron aplicadas a probetas con tamaño aproximado de 2cm X 2cm X 4cm. Se trataron un promedio de 6-8 muestras para cada formulación. Antes de aplicar el tratamiento, las rocas se lavaron con agua

destilada y se secaron a 30°C por 10 h. Este tratamiento se realiza para limpiar la superficie y liberar los poros del material de polvo, permitiendo una mejor penetración del producto en la piedra.

Todas las formulaciones se aplicaron con brocha en una sola cara de la probeta, para simular un tratamiento empleado en una situación real. Las formulaciones se aplicaron varias veces hasta observar que la superficie tratada permaneciera húmeda. Después de aplicar el consolidante, las probetas fueron cubiertas con plástico obscuro y se dejaron consolidar a condiciones normales de laboratorio. Se consideró que el proceso de consolidación terminó cuando las muestras consolidadas presentaron un peso constante, aproximadamente luego de dos meses.

### **VII.2.3 Estudio de la eficiencia de las formulaciones aplicadas en cantera rosa**

El análisis de la eficiencia del consolidante sobre la roca tratada se evaluó empleando diferentes pruebas. Se determinó el porcentaje de producto absorbido, el cual se obtuvo por diferencia de peso en las muestras sin tratamiento con respecto al peso obtenido después de aplicar el producto. Además, se evaluó el porcentaje de consolidante depositado. Éste fue medido con la diferencia de pesos entre la muestra sin tratar y después de que se haya formado el gel de TEOS como consolidantes, es decir después de 2 meses [14].

Los cambios en la porosidad (porosidad accesible al agua) de las muestras después de los tratamientos se estudiaron midiendo los porcentajes en la absorción del agua antes y después de aplicar las formulaciones. La determinación se efectuó de acuerdo al procedimiento descrito en la norma francesa RILMEN [15]. Por otro lado, se evaluó los cambios de la permeabilidad del vapor de agua en las muestras tratadas usando la metodología propuesta por Mosquera y colaboradores [ref].

Las propiedades mecánicas de las muestras, se determinaron evaluando la resistencia a la compresión de muestras con y sin tratamiento. Se utilizó un equipo Autographic Shimadzu con carga máxima de 10 KN y una velocidad de carga de compresión de 0.1 N/mm. Además, se midió la dureza del material con un durómetro Cole Parmer digital PHT-2500. Este equipo permite medir la dureza al rebote sin dañar al material por lo

que es posible medir los cambios de dureza (Dureza Brinell, HB) en una misma muestra y obtener un valor promedio.

Además, se analizó la resistencia a la cristalización de sales de las muestras tratadas con las diferentes formulaciones de consolidantes desarrolladas. Para este estudio se utilizó una solución al 20% de  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ . Cada ciclo de cristalización de sal consistió en dejar sumergida las muestras tratadas en la solución de la sal por 12 hr, después de este tiempo las muestras se lavan con agua y se dejan secar en una estufa por 12 hr a  $80^\circ\text{C}$ . Los ciclos se repiten observando el deterioro ocasionado en las muestras.

## **VII.3 Discusión de Resultados**

### **VII.3.1 Análisis por DRX de la cantera rosa utilizada**

Las fases cristalinas minerales identificadas por DRX para las muestras de cantera rosa fueron: cuarzo, microclina, esmectita, mica y talco. La hematita se identificó como fase probable y no se identificaron carbonato. Esta composición clasifica a la piedra como una ignimbrita riolítica, que es una piedra constituida principalmente por material de origen piroclástico (fragmentos incandescentes), generados por una erupción volcánica muy violenta que expulsa material hasta lugares relativamente lejanos [8]. En general, por la composición de la cantera rosa es de esperarse una buena interacción entre los geles provenientes de las formulaciones base TEOS con los feldespatos y con el cuarzo que componen al material [2].

### **VII.3.2 Propiedades de la fase sol y gel de las formulaciones seleccionadas para la consolidación de la cantera rosa.**

La Tabla 7.3 muestra las propiedades de las formulaciones estudiadas, tanto en su fase sol como gel. La viscosidad de las soluciones sol para estas formulaciones fueron bajas, menor a 2 mPa's. Por lo que se garantiza la penetración fácil de las soluciones en la piedra ya que la viscosidad de consolidantes comerciales se encuentra entre 2-3.3 mPa's [16, 17]. Sin embargo, se obtuvieron diferentes tiempos de gelificación entre 4 y 7 días. Los tiempos de gelificación cortos impiden la penetración profunda del producto en la roca formando una capa dura sobre la superficie que con el tiempo daña al material. Por lo anterior, se requiere un tiempo de gelificación mayor a las 24 h [2]. Las propiedades reológicas observadas para estas formulaciones sugieren que dichas formulaciones pueden penetrar profundamente en el interior de la roca y llevar a cabo su gelificación hasta zonas internas de la roca, es decir no sólo sobre la superficie del material tratado.

Tabla 7.3. Propiedades de las soluciones sol y de los respectivos geles obtenidos.

	Propiedades de los soles		Propiedades texturales de los gel		
	Viscosidad (25°C, mPas)	T gelificación (25°C, hr)	ABET (m <sup>2</sup> /g)	Vp (cc/g)	D poro (nm)
H1-ME	1.6	96	436.9	0.229	2.1
T-ME <sup>a</sup>	1.2	168	4.1	0.0033	---
Ormosil <sup>b</sup>	1.5	120	2.6	0.0049	---

a) Formulación base TEOS/DBTL/Etanol/MEK. b) TEOS/PDMS-OH/DBTL/EtOH (80:20 %W)

### VII.3.3 Eficiencia de las formulaciones como consolidantes

#### VII.3.1 Cantidad de consolidante absorbido y depositado en las muestras

La Figura 7.2 muestra los resultados obtenidos tanto de los porcentajes de consolidante aplicado como del depositado por las diferentes formulaciones aplicadas a las muestras de cantera rosa. Las tres formulaciones depositaron cantidades muy similares de consolidante (1.5-1.9 kg/m<sup>2</sup>), pero debe indicarse que se aplicó más del doble de consolidante en las muestras tratadas con el Ormosil.

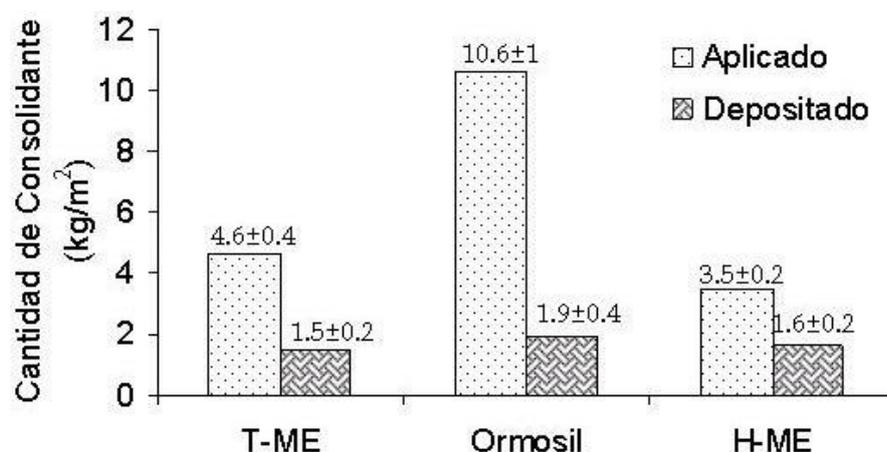


Figura 7.2. Porcentaje de consolidante depositado en muestras de cantera rosa

Como puede observarse, la cantidad de consolidante depositado es menor al aplicado probablemente a que estas soluciones se encuentran muy diluidas, aproximadamente el 50% en volumen de las formulaciones corresponde a disolventes.

El conocer la cantidad de consolidante aplicado por unidad de superficie tratada permite evaluar el costo de los tratamientos, mientras que la cantidad de consolidante depositada se relaciona con el incremento en la adherencia y dureza de las muestras tratadas. Es de esperarse que mientras se deposite una mayor cantidad de consolidante en la roca, la

adherencia entre los componentes de la misma se incrementa. Como resultado de este fenómeno se observa un material con mayor dureza y resistencia mecánica a la compresión.

### VII.3.3.2 Cambios de la Porosidad en las Muestras Tratadas

Una propiedad de las rocas que se modifica considerablemente después de los tratamientos de consolidación es la porosidad. Esto se debe a que el consolidante se deposita dentro de los poros del material dañado. La Figura 7.3 muestra los cambios en la porosidad accesible al agua en las muestras de cantera rosa antes y después de ser tratadas con las diferentes formulaciones.

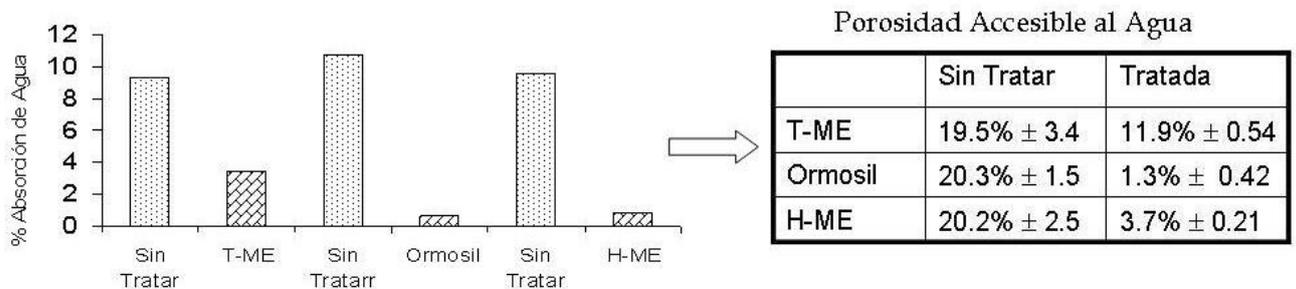


Figura 7.3. Cambios en la absorción de agua en las muestras de cantera rosa con diferentes tratamientos

Los resultados observados indican que los tratamientos en los que se utilizó el híbrido (H-ME) y el Ormosil tienen también un comportamiento como hidrofugantes, disminuyendo del 81-94% respectivamente la porosidad en las muestras, mientras que con T-ME decrece la porosidad del material en un 39 %.

Estas formulaciones contienen PDMS-OH como aditivo para mejorar la elasticidad en los geles y evitar las fracturas, sin embargo los grupos  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  – del PDMS en la estructura del gel, actúa como fragmento hidrófobo que reduce la porosidad de la piedra significativamente.

Sin embargo, uno de los objetivos en este trabajo es la obtención de formulaciones que al ser aplicadas en la roca no reduzcan significativamente la porosidad del material. La Tabla 7.4 muestra datos preliminares obtenidos para la permeabilidad al vapor de agua de las muestras sin tratamiento y las tratadas con el Ormosil y la formulación híbrida.

Esta se evaluó determinando el flujo difusivo (J) de vapor de agua que pasa a través de una área de muestra consolidada (0.0038m<sup>2</sup>) durante 17 hr. El flujo difusivo se calculó usando la ley de Fick, la cual se expresa en la Ecuación 7.1.

$$J = \frac{D \nabla C}{A} \quad (\text{Ec. 7.1})$$

Donde J es el flujo difusivo, D es el coeficiente de permeabilidad y A es el área de transferencia. Como puede observarse, a pesar de que estas formulaciones actúan como hidrofugantes, la permeabilidad al vapor de agua sólo se reduce en un 30%.

Tabla 7.4. Resultados obtenidos de permeabilidad al vapor de agua para las muestras de cantera rosa con y sin tratamiento.

	Permeabilidad al vapor de agua (gr m <sup>2</sup> /s)
Sin tratamiento	6.3 X10 <sup>-8</sup>
Ormosil	4 X10 <sup>-8</sup>
H1-ME	5 X10 <sup>-8</sup>

#### VII.3.3.4 Cambios de Dureza en las Muestras Consolidadas

El objetivo de los tratamientos de consolidación es el incremento en la cohesión y la resistencia mecánica del material, por lo que se estudiaron los cambios de dureza en las probetas tratadas con las diferentes formulaciones. La dureza que se midió fue una dureza Brinell, la cual se obtiene a partir de pruebas no destructivas donde se evalúa una dureza al rebote. Entonces es posible obtener medidas de las probetas antes y después del tratamiento.

La Figura 7.5 muestra los cambios en la dureza de las muestras debido a los tratamientos aplicados. Todos los tratamientos mejoraron la dureza de la piedra. Sin embargo, se observó un incremento en el siguiente orden: cantera tratada con Ormosil> cantera tratada con H-ME> cantera tratada con T-ME.

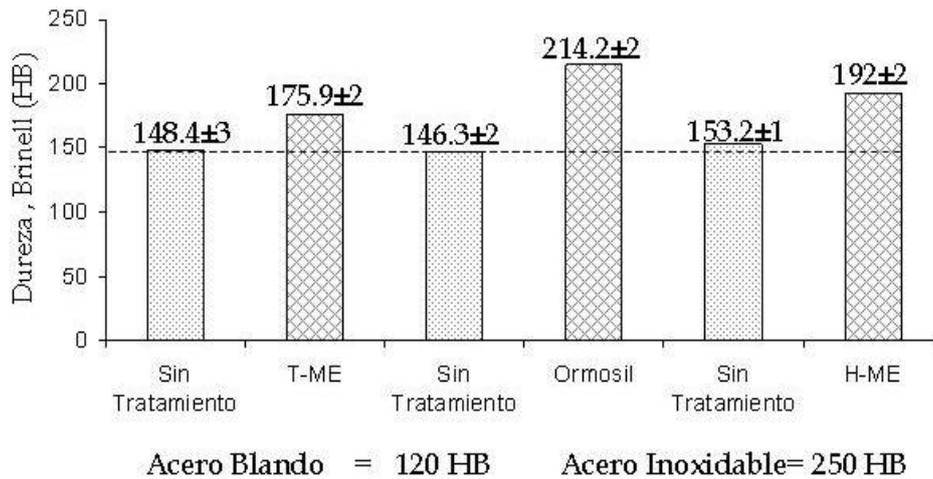


Figura 7.5. Determinación de la dureza en las muestras de cantera rosa empleando diferentes tratamientos

La tabla 7.5 resume los cambios en la dureza (% de incremento en la dureza Brinell y la dureza en Mohs) y las propiedades mecánicas de la cantera rosa consolidada con las diferentes formulaciones. Se incluyen los datos de dureza en Mohs, debido a que esta es una escala frecuentemente utilizada, para comparar esta propiedad entre minerales. La dureza Mohs, es la resistencia que muestran los materiales al rayado.

Tabla 7.5. Resultados de las pruebas de compresión en la cantera rosa

	%Incremento Dureza (HB)	Dureza en Mohs	E(MPa)	$\sigma$ máximo (MPa)	% deformación máximo
Sin tratamiento	---	2.9	7.64±0.52	24.31±4.53	3.62±0.64
T-ME	18	3.5	7.52±0.64	25.81±3.81	4.01±0.52
<b>Ormosil</b>	<b>31.7</b>	<b>4.3</b>	<b>7.49±0.29</b>	<b>29.85±1.68</b>	<b>4.24±0.31</b>
H1-ME	25.5	3.8	7.55±0.78	28.01±2.88	4.46±1.07

El porcentaje de incremento en la dureza, resistencia máxima a la compresión ( $\sigma$ ) y porcentaje de deformación fueron mayores cuando se aplicó el Ormosil como tratamiento. Se determinó un  $\sigma$  promedio de 30 MPa para las muestras tratadas con el Ormosil, mientras que al aplicar la formulación híbrida esta tensión fue de 28 MPa.

De acuerdo con las cantidades de consolidante depositadas, es de esperarse que el incremento en la dureza sea mayor en las muestras tratadas con el Ormosil. Debe considerarse que, la diferencia en la cantidad de consolidante depositado cuando se aplicó el Ormosil y H1-ME no es muy grande. Se encontró que se depositan 0.3gr/m<sup>2</sup>

más consolidante cuando se aplicó el Ormosil. Esta diferencia permite un incremento significativo (2 MPa) en la resistencia a la compresión.

Por otro lado, la diferencia de consolidante depositado entre la formulación híbrida y el T-ME fue despreciable. Se determinó 0.1 gr/m<sup>2</sup> más de consolidante depositado cuando se aplicó H1-ME. Entre estos dos tratamientos, se observó un incremento de 4MPa en la magnitud de  $\sigma$  para las muestras tratadas con H1-ME con respecto a las tratadas con T-ME.

Estos resultados permiten considerar que la adición del PDMS-OH en las formulaciones de consolidantes base TEOS conduce a la obtención de formulaciones que actúan como consolidantes con un importante carácter de hidrofugantes. En este caso, las cadenas flexibles del siloxano incrementan más la dureza y adherencia del material tratado con respecto a las muestras tratadas con formulaciones base TEOS sin aditivos.

#### **VII.3.3.5 Resistencia a la Cristalización de Sales de las Muestras Consolidadas.**

Como se ha indicado anteriormente, los tratamientos aplicados deben presentar una buena resistencia a los principales factores de deterioro. Las muestras tratadas se sometieron a pruebas de cristalización de sales usando sulfato de sodio deca-hidratado ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ), ya que se considera que este factor de degradación es uno de los que principalmente contribuyen al deterioro. La Figura 7.6 muestra la resistencia a la cristalización de sales en las muestras tratadas.



Figura 7.6. (A) cantera rosa sana sin exponer a ensayos de cristalización. Cantera rosa expuestas a la cristalización de  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (1) Sin tratamiento (2) Tratada con TEOS-ME (3) Tratada con Ormosil (4) Tratada con H-ME

Después de seis ciclos de cristalización, la muestra sin tratamiento presenta un cambio de coloración, desgaste en la superficie y una pequeña fractura. Las piedras tratadas con T-ME mostró la presencia de una fractura más profunda y grande que la observada en la muestra sin tratamiento. Sin embargo las probetas tratadas con el ormosil (TEOS/PDMS-OH) y la formulación del híbrido (TEOS/SiO<sub>2</sub>-ST/PDMS-OH) no presentaron evidencia de deterioro. Su carácter hidrofugante tiene sin duda un efecto importante.

El desgaste en los materiales debido a la cristalización de sales puede ser evaluado a través de la medición del ángulo de contacto ( $\theta$ ). La Tabla 7.6 muestra los valores de  $\theta$ , para una cantera rosa sin tratamiento y el determinado para las muestras tratadas con estas formulaciones y el observado después de realizar los ensayos de cristalización de sales.

Tabla 7.6. Cambios del carácter hidrofugantes debido a la cristalización de sales

Cantera Rosa sin tratamiento	Cantera Rosa después de tratar con Ormosil ó H-ME	Cantera Rosa tratada con Ormosil después de 9 ciclos de cristalización con $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Cantera Rosa tratada con H1-ME después de 9 ciclos de cristalización con $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
$50.85^\circ \pm 5.5$	$107.4^\circ \pm 3.35$	$56.82^\circ \pm 2.35$	$71.75^\circ \pm 3.46$

La cantera rosa sana sin ningún tratamiento presentó valores de  $\theta$  alrededor de los  $51^\circ$ . Al ser tratadas con las formulaciones del Ormosil y H-ME éste cambia a los  $107^\circ$ , un

valor típico para un hidrofugante. Las muestras tratadas con el ormosil y con H-ME mostraron el comienzo del desgaste en la superficie después de los 9 ciclos de cristalización de sales. Entonces, los ángulos de contacto mostrados por la piedra tratada con el ormosil disminuyen a valores alrededor de los 56°, mientras que la tratada con H-ME de 72°. De estos dos tratamientos, se puede considerar a la formulación del híbrido como un tratamiento que resiste mejor el deterioro por la cristalización de sales, ya que el desgaste de la capa protectora es menor a la del ormosil bajo las mismas condiciones de erosión.

La adición del PDMS-OH en las formulaciones de consolidante no solo ayuda a mejorar la elasticidad del material generando incrementos importantes en su dureza, si no que además proporciona un buen carácter hidrofóbico que ayuda a mejorar la resistencia a la cristalización de sales debido a que no permiten la penetración del agua con la sal disuelta a través de los poros de la roca. De igual manera, se ha mostrado que no disminuye drásticamente la permeabilidad al vapor de agua.

Por otro lado, los tratamientos con TEOS (T-ME) mejoran en cierto grado la resistencia a la cristalización de sales. A los seis ciclos la superficie no se desgasta ni se observan cambios importantes en la coloración, lo que si se observó en la piedra sin tratamiento. Sin embargo y debido a que las soluciones sol de T-ME forman geles no porosos, estos consolidantes se depositan en la roca cambiando drásticamente la porosidad y la permeabilidad al vapor de agua del material pétreo tratado. Lo anterior provoca que la cristalización de la sal genere tensiones muy grandes y con ello la formación de fracturas. Entonces, las piedras tratadas con el alcóxido sin aditivos presentaron fracturas más grandes que la piedra sin tratamiento. De manera similar, se puede explicar el mayor desgaste observado a los 9 ciclos de cristalización de sales en las muestras tratadas con el ormosil. En este caso, el Ormosil deposita un gel no poroso, mientras que H-ME forma geles más porosos y permeable que permiten una mejor resistencia a la cristalización de sales.

#### **VII.4 Conclusiones para: Aplicación de nuevas formulaciones de consolidantes en cantera rosa.**

Las formulaciones base TEOS mejoran las propiedades físicas de la rocas tratadas, como son la dureza y resistencia a la compresión. Estas formulaciones disminuyen la porosidad del material debido al depósito de un xerogel de SiO<sub>2</sub> dentro de los poros del material pétreo. Sin embargo, las propiedades del consolidante depositados no son las óptimas.

La principal falla de los consolidantes base TEOS es la formación de geles no porosos que ocasionan cambios bruscos en la porosidad del material. Esto ocasiona que la eficiencia global del TEOS como consolidante no sea la óptima, como lo indican los resultados aquí mostrados. La resistencia a la cristalización de sales en las muestras de piedra tratadas con T-ME fue igual o incluso menor a la observada por probetas sin tratamiento.

La adición del PDMS-OH en las formulaciones de consolidantes base TEOS (Ormosil), permite la formación de geles elásticos que al ser depositados dentro del material pétreo mejoran las propiedades mecánicas (dureza y resistencia a la compresión) del material dañado. Además los grupos  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$  del siloxano proporcionan un importante carácter hidrofóbico al material mejorando la resistencia al deterioro por la cristalización de sales solubles. Debido a que no permite la entrada del agua con la sal disuelta en los poros de la piedra. Sin embargo, permiten el paso al vapor de agua.

En comparación con la formulación del ormosil, la formulación del híbrido (TEOS/SiO<sub>2</sub>-ST/PDMS-OH, H-ME) forma geles elásticos y porosos. Estos materiales al ser depositados en la piedra como consolidantes, mejoran la dureza del material y además muestran una mayor resistencia al deterioro por cristalización de sales, en comparación con las probetas tratadas con la formulación del ormosil. Estos resultados pueden sugerir el uso de H1-ME (TEOS/SiO<sub>2</sub>-ST/PDMS-OH, 75:5:20 %W) como un buen tratamiento de consolidante para piedra que actúa como consolidante e hidrofugante al mismo tiempo.

## VII.5 Bibliografía

- 53) J.R. Clifton, J.C. Geoffrey, **Stone-Consolidating Materials: A Status Report**, Conservation of Historic Stone Buildings and Monuments, National Academy Press. Technical Note (1982)
- 54) G. Wheeler, **Alkoxysilanes and the Consolidation of Stone**. The Getty Conservation Institute, Los Angeles CA, USA (2005)
- 55) C.A. Price, **Stone conservation: A overview of current research**, The Getty conservation institute Santa Monica CA, USA (1996)
- 56) G. Torraca, **Porous building materials: Materials science for architectural conservation**, ICCROM, Italia (1988)
- 57) F.J. Alonso, R.M. Esbert, J. Ordaz, et.al. **Análisis del deterioro en los materiales pétreos**, *RECOPAR* (2006) 3, 23-32
- 58) A.E. Charola, **Salts in the deterioration of porous materials: An overview**, *JAIC* (2000) 39, 327-343.
- 59) G. Cultrone, E.S. Pardo, **Deterioro en Muros de Edificios Ocasionado por Eflorescencias Salinas**, *Revista de la sociedad española de mineralogía* (2008) 9, 75-76.
- 60) R. Zárraga, J.A. Cervantes, D.E. Álvarez, et.al. **La investigación científica en la conservación de monumentos de cantera**, *Acta Universitaria* (2006) 16 (2), 38-50.
- 61) J. Jiménez-Millán, **Aplicaciones de las técnicas de caracterización de materiales geológicos. Estudio y conservación del patrimonio monumental**. Tesis Doctoral. Departamento de Geología, Universidad de Jaén (2000)
- 62) T.H. Warscheid, J. Braams, **Biodeterioration of stone: a review**, *International Biodeterioration & Biodegradation* (2000)46, 343-368
- 63) H.A. Videla, P.S. Guimet, S.G. Gómez, **Biodeterioro de materiales estructurales de sitios arqueológicos de la civilización maya**, *Revista del Museo de La Plata* (2003) 44, 1-11.
- 64) V. Reyes-Zamudio, **Evaluación a corto y largo plazo del proceso de consolidación en cantera rosa**, Tesis doctoral en proceso, Universidad de Guanajuato, México (2009)
- 65) J.E Gómez, **Devoradores de Piedra: El efecto de hongos y bacterias provoca daños irreparables en esculturas y espacios monumentales de todo el mundo**, diario IDEAL (2008)

- 66) A.P Ferreira-Pinto, J. Delgado-Rodrigues, **Stone Consolidation: The role of treatment procedures**, *J. of cultural Heritage* (2008) 9, 38-53.
- 67) RILEM II.4- **Water absorption under low pressure (pipe method) in: RILEM 25-PEM 1980-Recommandation provisoires**. *Matériaux et Construction*, vol.13, N0. 75.
- 68) P. Maravelaki-Kalaitzaki, N. Kallithrakas-Kotos, Z. Agioutantis et.al. **A comparative study of porous limestones treated with silicon-based strengthening agents**, *Progress in Organic Coating* (2008) 62, 49-60.
- 69) E. Zendri, G. Biscontin, I. Nardini et.al. **Characterization and reactivity of silicatic consolidants**, *Construction and Building Materials* (2007) 21, 1098-1106.

## CAPITULO VIII

### Uso de la Química Computacional como Herramienta para Entender el Proceso de Consolidación

#### VIII.1 Aspectos a Considerar

##### VIII.1.1 Química computacional

Con frecuencia se utilizan modelos (expresiones matemáticas, diagramas, etc) para tratar de comprender mejor un fenómeno químico o físico. De manera similar, la química computacional simula estructuras moleculares, reactividades, mecanismos de reacción, etc. basándose en las leyes de la física. Esta herramienta es ampliamente utilizada con el fin de comprender mejor los fenómenos que se observan en el laboratorio o para predecir la formación de nuevas moléculas.

Debido al gran desarrollo de la computación durante los últimos años, se ha logrado optimizar la solución de algoritmos matemáticos y con ello la obtención de soluciones matemáticas que permiten la predicción de propiedades moleculares.

Existen dos tipos de cálculos en química computacional que permiten estudiar la estructura de una molécula y su reactividad, estos son: los Métodos de Mecánica Molecular y los basados en la Teoría de la Estructura Electrónica. Ambos métodos permiten calcular la energía de una estructura molecular y las propiedades que se relacionen con dicha energía [1]. Además, se realizan otro tipo de cálculos como son: la optimización de geometría. En estos cálculos, se busca la geometría molecular con más baja energía que se encuentra cerca de una geometría inicial dada, así como los cálculos de frecuencias de vibración, los de orbitales moleculares, etc.

Los métodos de Mecánica Molecular predicen las propiedades y estructura de una molécula usando las leyes de la física clásica. Los métodos de la estructura electrónica utilizan las leyes de la mecánica cuántica para hacer estas predicciones. La mecánica cuántica parte del principio de que la energía y otras propiedades de la molécula se pueden obtener a partir de la solución de la ecuación de Schrödinger (Ecuación 8.1) [2]:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{Ec. 8.1})$$

Donde: H es el hamiltoniano, E la energía total de la molécula y  $\Psi$  es la función de onda o función de estado que contiene toda la información que es posible conocer del sistema.

El hamiltoniano es un operador mecánico-cuántico muy importante que define la energía cinética y potencial del sistema por ejemplo de una sola partícula, de acuerdo con la Ecuación 8.2.

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + \hat{V} \quad (\text{Ec. 8.2})$$

Donde  $\hbar$  es la constante de Plank, m la masa de la partícula, V el potencial en el cual se mueve la partícula y  $\nabla^2$  es el laplaciano.

El primer término de la ecuación, representa la energía cinética del sistema, mientras que el segundo a la energía potencial. La solución exacta de la ecuación de Schrödinger solo es posible para sistemas simétricos y de pocos electrones como lo es el átomo de hidrógeno. Sin embargo, su solución analítica es imposible para sistemas con muchas partículas (electrones y núcleos), como lo son la mayoría de las moléculas.

Los cálculos que utilizan los métodos de estructura electrónica usan diferentes aproximaciones para obtener una solución de la ecuación de Schrödinger de las moléculas. Estos métodos se pueden dividir en:

- 1) Semi-empíricos.- Utilizan parámetros derivados de datos experimentales para simplificar la solución y el cómputo. Algunos de estos métodos son: AM1, MINDO/3 y PM3, entre otros.
- 2) *Ab initio*.- Esto significa de “*primeros principios*” y utilizan algunos valores de constantes físicas fundamentales (la velocidad de la luz, masa y carga del electrón y núcleo, la constante de Planck, etc.) para la solución de los cálculos, sin ninguna información empírica adicional.

Los métodos *ab initio* predicen algunas propiedades moleculares con exactitud, pero el costo computacional aumenta considerablemente en comparación con los métodos semiempíricos. El método *ab initio* mas común es el llamado método Hartree-Fock

(HF). Otros métodos *ab initio* comúnmente utilizados son los basados en la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT).

Tanto los métodos semiempíricos como los *ab initio* se encuentran disponibles en el paquete computacional Gaussian. Éste es el programa utilizado con mayor frecuencia en química computacional y contiene un paquete importante de métodos matemáticos para la solución de los cálculos [3].

En este capítulo, se aplica la química computacional con el fin de tratar de comprender mejor el proceso de consolidación de materiales pétreos con alcóxidos de silicio. Para ello, se hará el modelaje de la interacción de una molécula (alcoxisilanol) con una superficie de sílice. Sin embargo, una limitante en este estudio computacional es el modelaje de la superficie de sílice.

### **VIII.1.2 Uso de la química computacional para estudiar superficies de sílice**

Debido a que una superficie está formada por un número infinito de átomos, los cálculos de mecánica cuántica (MC) de estos sistemas presentan diferentes problemas. El problema principal es que la solución de la ecuación de estado es prácticamente imposible. Un acercamiento a la solución de este problema, es reducir el sistema a un tamaño que pueda ser tratado por MC, es decir encontrar un cluster finito de átomos que permita simular las propiedades de la superficie [4].

Un acercamiento para modelar la reactividad de un silanol libre en una superficie de sílice [4] se indica en la Figura 8.1. Estos modelos se obtienen con un corte homolítico de un arreglo periódico de átomos de Si y átomos de O que conforman la estructura del sólido. Debido al corte se generan átomos de Si ó O con valencias insaturadas, estas valencias se saturan con H. En este modelo se supone que el enlace  $Si^{\delta+} - H^{\delta-}$  se polariza en la misma dirección que  $Si^{\delta+} - O^{\delta-}$  [4].

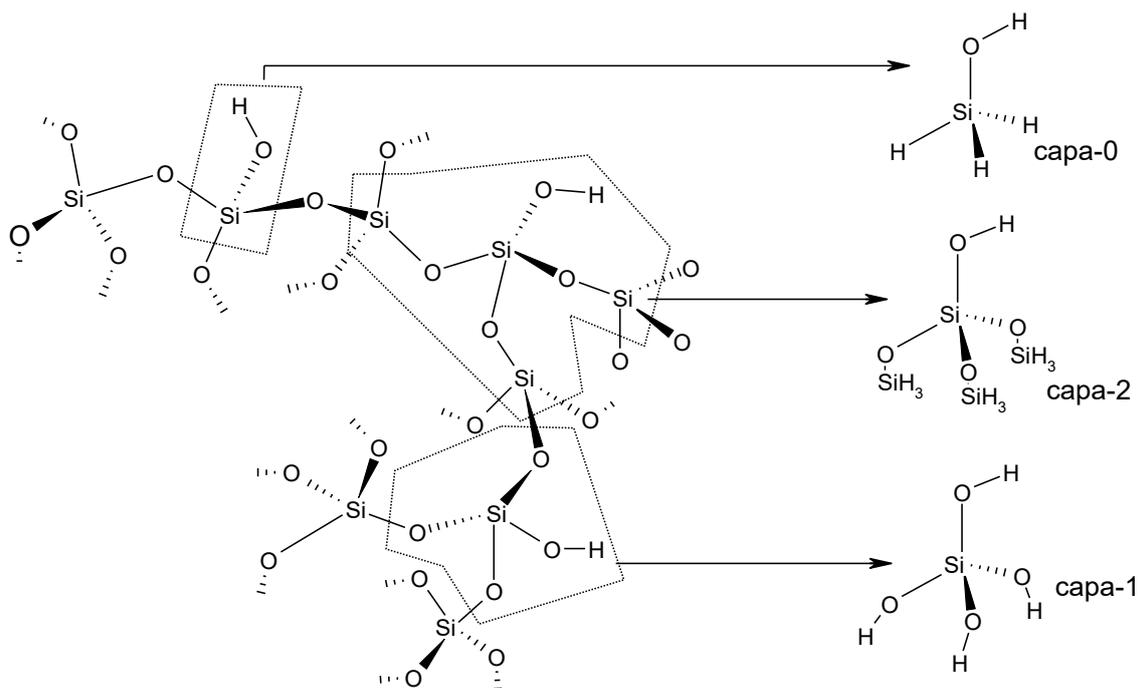


Figura 8.1. Modelos de clusters finito de diferente tamaño utilizados para simular un Si-OH libre en una superficie de sílice [4].

A pesar de que los modelos descritos presentan ciertas limitantes, han mostrado tener una buena descripción de los datos experimentales. La barrera de rotación para el enlace Si-O se ha calculado en 2.4 kJ/mol, mientras que el valor experimental es de 3.8 KJ/mol [4]. Estos modelos pequeños han sido utilizados para simular la adsorción de diferentes moléculas ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ) en superficies de sílice [4].

Por otro lado, se han propuesto modelos basados en moléculas pequeñas como  $\text{H}_3\text{SiOSiH}_3$ , para estudiar sistemas donde intervienen moléculas grandes como lo son los polisiloxanos. Esta molécula simple se ha utilizado para estudiar el mecanismo de reacción que se observa en la reacción de hidrólisis de siloxanos *via* una catálisis ácida durante la formación de polisiloxanos [5]. Aunque esta pequeña molécula aparentemente no refleja la complejidad de un polisiloxano, la reactividad que se simula en ella permite realizar estudios computacionales que se acercan a situaciones experimentales observadas.

En la búsqueda de modelos que simulen mejor las propiedades de una superficie de sílice amorfa, Uglengo y colaboradores han propuestos clusters tipo jaula como los que se muestran en la Figura 8.2 [6]. Estos modelos se han comparado con clusters como  $\text{H}_3\text{SiOH}$  y  $\text{F}_3\text{SiOH}$ , encontrando que el cluster  $\text{H}_7\text{Si}_8\text{O}_{12}(\text{OH})$  simula mejor los modos

vibracionales de una superficie de sílice [6], así como los desplazamientos químicos de  $^1\text{H}$  y  $^{29}\text{Si}$  en RMN [7].

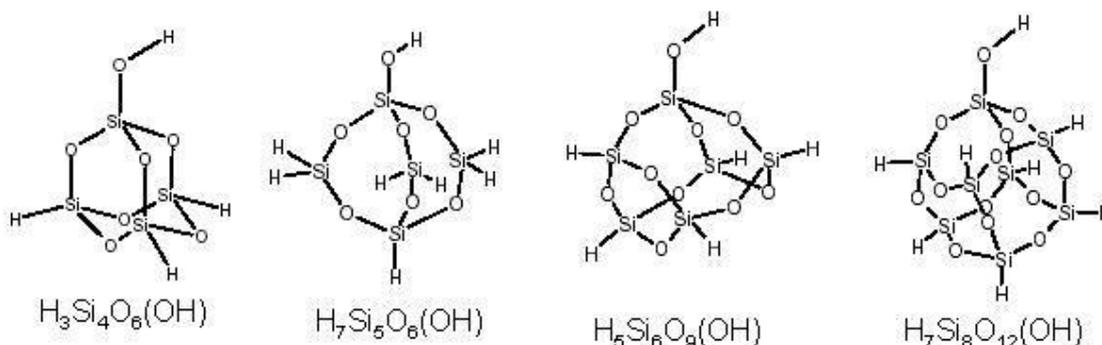


Figura 8.2. Modelos tipo jaula usados por Civalleri y Uglengo para simular la reactividad de un silanol libre en la superficie de sílice amorfa [6,7]

Uglengo estudió la adsorción de  $\text{NH}_3$  en el cúmulo de  $\text{H}_7\text{Si}_8\text{O}_{12}(\text{OH})$ , encontrando calores de adsorción del amoníaco de 29 KJ/mol. Dicho valor se encuentra un 20% abajo del valor experimental [8]. Otros grupos de investigación como el de Saber y Hill han modificado este modelo ( $\text{H}_7\text{Si}_8\text{O}_{12}(\text{OH})$ ) para simular la acidez de diferentes silanoles en la superficie [9]. Las energías de deprotonación calculadas se acercan a las observadas en algunas zeolitas. Sin embargo, estos cálculos resultan ser muy demandantes en tiempo de cálculo.

Los cálculos *ab initio* de moléculas periódicas resultan ser muy demandantes en tiempo, además de que se requiere de la optimización total de la geometría. Un paquete computacional que permite hacer este tipo de cálculos es CRYSTAL [10]. Civalleri et.al. obtienen la optimización de la geometría de varias superficies de sílice ( $\alpha$  y  $\beta$  cuarzo) con niveles de teoría HF y DFT usando el código de CRYSTAL-95 [11].

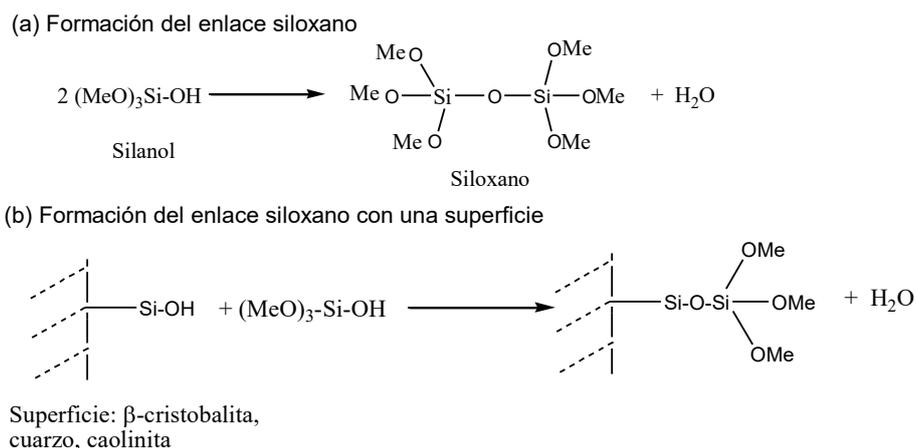
Otra opción para estudiar teóricamente estos sistemas es la metodología de ONIOM (Our n-Layer Integrated Molecular Orbital) propuesto por Morokuma, donde se divide la molécula o sistema en dos o más capas, las que se calculan usando diferentes niveles de teoría. Entonces la parte más importante del sistema se describe con un nivel alto de teoría [12]. Uglengo et.al. han usado ONIOM para estudiar la adsorción del  $\text{NH}_3$  en el cúmulo  $\text{H}_7\text{Si}_8\text{O}_{12}(\text{OH})$  [13]. Los cálculos fueron realizados en Gaussian 98 y el mejor nivel de teoría que se acercó a los resultados experimentales fue de [B3-

LYP/DZP:AM1] y [B3-LYP/DZP:HF/3-21G]. El uso de ONIOM permite estudiar sistemas relativamente grandes que presentan mayor demanda de tiempo de cómputo.

### **VIII.1.3 Problemática del proceso de consolidación con TEOS elegida para ser estudiada con química computacional**

El proceso de consolidación de piedra con alcóxidos de silicio es un problema complejo con muchas preguntas por resolver. Por ejemplo, es de gran interés conocer como es la interacción real entre la piedra y el compuesto de silicio. De igual manera, entender cual es la causa que impide en muchos casos realizar una buena consolidación con TEOS en superficies como la caolinita. Así mismo, conocer los mecanismos de formación del gel de TEOS sobre la superficie de la roca, etc.

En función de los resultados experimentales que se han mostrado en los capítulos anteriores de esta tesis. Se ha observado que existe un efecto importante del tipo de disolvente (prótico ó aprótico) en las propiedades de los geles de TEOS [14]. De igual manera como el disolvente afecta la consolidación de cantera rosa [15]. En ambos trabajos, se indica que disolventes apróticos como la MEK forman geles con mayor rendimiento cerámico (contenido de sílice) y mejoran la interacción del TEOS con la piedra. Estos resultados nos motivan a estudiar el efecto que tiene el disolvente (etanol y la metiletilcetona) sobre los parámetros termodinámicos de la reacción de condensación en alcóxidos de silicio y en la condensación de un silanol de una superficie. Estas reacciones se muestran en el Esquema 8.1. A fin de tratar el problema planteado, se propone como parte de la metodología usar el trimetóxisilanol ( $((\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{OH})$ ) en lugar del trietóxisilano ( $((\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-\text{OH})$ ) para disminuir el tiempo de cálculo.



Esquema 8.1. Reacciones modelo para estudiar el efecto del disolvente en la formación del enlace siloxano

### VIII.1.4 Modelos utilizados para estudiar el efecto del disolvente en los cálculos realizados

Los cálculos en Gaussian 98 que consideran el efecto del disolvente permiten obtener la optimización de la geometría, el cálculo de frecuencias de vibración, el cálculo de energía de formación, entre otros. Por otra parte, se tienen diferentes modelos para realizar estos cálculos como son el de Onsager (*Self Consistent Reaction Field*, SCRF), el de Tomasi (*Polarization Continuum Model*, PCM) y variantes de estos dos [3].

El método de Onsager [16], es el más sencillo. En este método se considera el disolvente como un medio continuo donde se encuentra dispersa una molécula formando una cavidad, como se muestra en la Figura 8.3. El disolvente es modelado con el valor de su constante dieléctrica,  $\epsilon$ , mientras que la cavidad formada por la molécula se simula con el valor del radio de la molécula que se supone esférica,  $a_0$ . Este valor,  $a_0$ , se obtiene a partir del cálculo del volumen molar de la molécula.

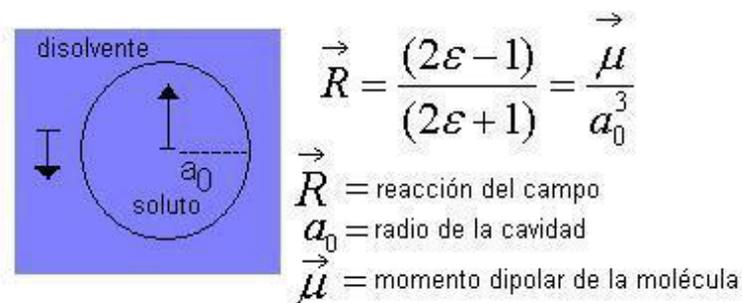


Figura 8.3. Modelo de Onsager para calcular el efecto del disolvente sobre las propiedades de una molécula [16].

Este modelo es relativamente sencillo y debido a que el disolvente se simula con el valor de su constante dieléctrica, no existe ninguna restricción con el tipo de disolvente utilizado para estos cálculos. Sin embargo, el modelo de polarización continua de Tomasi [17], se limita a una lista de disolventes que se encuentran dentro del programa de Gaussian 98 [3].

El modelo PCM considera como superficie de la molécula, a un conjunto de esferas superpuestas de radio  $a_0$ , con las cuales interacciona el disolvente (disolvente accesible a la superficie). Además existe una segunda capa de solvatación que interacciona con la superficie, y que constituye el disolvente excluido (Figura 8.4).

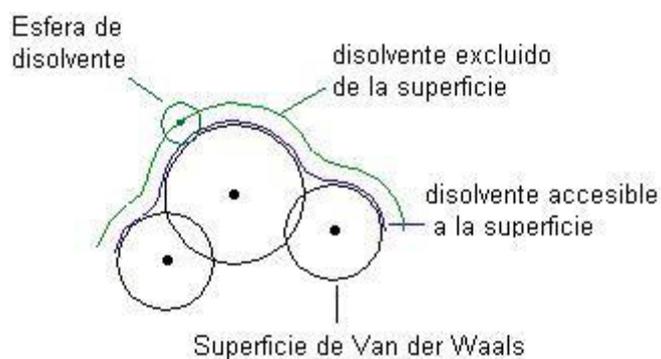


Figura 8.4. Modelo PCM de Tomasi para calcular los efectos del disolvente en las propiedades de una molécula [17]

Este modelo es más preciso y se ha utilizado por ejemplo, para estudiar el efecto del disolvente en los mecanismos de isomerización enol-éster [18]. Además ha sido empleado para simular el efecto del disolvente en la hidrólisis del enlace siloxano bajo condiciones neutras y ácidas [5].

Para el caso problema que se estudia en este capítulo, se recurrió al modelo de Onsager. Se estudiaron las reacciones de condensación del trimetóxisilanol  $((\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si-OH})$  y la condensación del  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si-OH}$  con un modelo de superficie de sílice. Para observar el efecto del disolvente sobre la estructura, se calculó la geometría optimizada del silanol usando el modelo de Tomasi, PCM.

## VIII.2 Metodología Computacional

### VIII.2.1 Efecto del Disolvente en la formación del enlace siloxano

Se estudió la reacción de condensación del trimetóxisilano,  $(\text{MeO})_3\text{Si-OH}$ . Para ello, se construyeron las estructuras involucradas en la reacción. Se realizaron con el programa Gaussian 98, los cálculos de optimización de geometría, los cálculos de frecuencia para los reactivos y los productos de la reacción. Los parámetros termodinámicos se obtienen a partir de los resultados del cálculo de frecuencias. Además, permiten garantizar que las geometrías obtenidas son un mínimo en la superficie de energía potencial. Todos los cálculos se realizaron con un nivel de teoría B3-LYP/6-31G (d). Este nivel de teoría fue elegido debido a que ha mostrado dar buenos resultados en cálculos similares. Se utilizó el modelo de Onsager (SCRF) para observar los efectos del disolvente en esta reacción.

Los disolventes utilizados fueron etanol con una constante dieléctrica de  $\epsilon=24.55$  y la MEK con  $\epsilon=18.55$ . Los valores de  $a_0$  para cada molécula se obtuvieron con el cálculo del volumen molecular, el cuál se realizó con las estructuras obtenidas después de la optimización de la geometría. Además, se efectuó el cálculo de las estructuras de  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si-OH}$  utilizando el modelo de Tomasi (SCRF PCM).

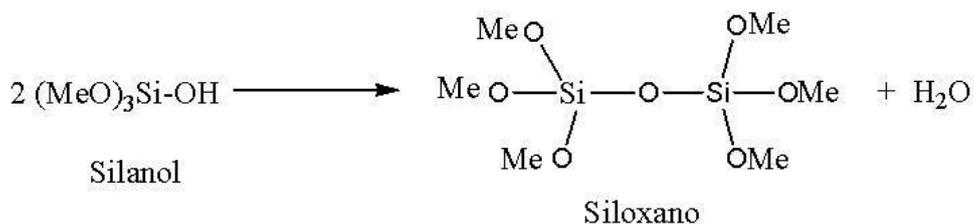
### VIII.2.2 Efecto del Disolvente en la formación del enlace siloxano entre una superficie y un alcóxido de silicio

Se siguió la misma metodología usada para describir la reacción de condensación del  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiOH}$ . Sin embargo, primero se construyeron modelos que simularan la superficie de una sílice amorfa. Dichos modelos se construyeron usando las coordenadas cristalográficas de la  $\beta$ -cristobalita. Debido a que los modelos estudiados en esta sección son clusters de tamaño considerable, tanto los cálculos de optimización de geometría como de frecuencias se mejoraron gradualmente a diferentes niveles de teoría. Primero se llevaron a cabo a un nivel semi empírico (PM3). La estructura de salida que correspondió a un mínimo global, se utilizó como estructura inicial para realizar el cálculo a HF/3-21G (d). La estructura correspondiente a un mínimo determinada con HF/3-21G(d) se usó como entrada para realizar el cálculo a B3-LYP/6-31G(d).

### VIII.3 Discusión de Resultados

#### VIII.3.1 Efecto del Disolvente en la formación del enlace siloxano: Método de Onsager

La reacción que se estudio como modelo para observar si existe un efecto del disolvente en la formación del enlace siloxano, fue la condensación del trimetoxisilanol ((CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>SiOH). Esta reacción se muestra en el Esquema 8.2. El análisis termodinámico de la reacción se realizó con los resultados obtenidos a partir de los cálculos de frecuencias de las estructuras con geometría optimizada a nivel B3LYP/6-31G(d).



Esquema 8.2. Reacción modelo para estudiar la formación del enlace siloxano

La Tabla 8.1 resume los datos termodinámicos calculados para la reacción en fase gas y usando como disolventes MEK ( $\epsilon=18.5$ ) y etanol ( $\epsilon=20.55$ ). Los valores de  $a_0$  usados para estudiar el efecto del disolvente empleando el método de Onsager fueron de 4.11, 5.12 y 2.48 Å para el silanol, siloxano y agua. Estos valores se obtuvieron a partir del cálculo del volumen de las estructuras moleculares.

Tabla 8.1. Datos termodinámicos para la formación del enlace siloxano

	$\Delta H_{\text{rxn}}$ (Kcal/mol)	$\Delta G_{\text{rxn}}$ (Kcal/mol)	$\Delta E_{\text{gas}}$ (Kcal/mol)	$\Delta E_{\text{disolvente}}$ (Kcal/mol)
Gas	-1.52	-0.21	-2.59	
EtOH	-3.88	-2.03		-4.20
MEK	-3.91	-2.58		-22.19

La entalpía ( $\Delta H_{\text{rxn}}$ ) y energía libre ( $\Delta G_{\text{rxn}}$ ) de reacción tanto en fase gas como en los disolventes fueron negativas, lo que indica que estas reacciones son exotérmicas y termodinámicamente favorables. Las propiedades termodinámicas de la reacción ( $\Delta H_{\text{rxn}}$ ,  $\Delta G_{\text{rxn}}$ ) calculadas en MEK y Etanol presentaron valores muy similares. Sin embargo, al realizar la corrección del disolvente ( $\Delta E_{\text{disolvente}}$ ), la reacción es más favorecida cuando se utiliza MEK. El  $\Delta E_{\text{disolvente}}$  en MEK es prácticamente 18

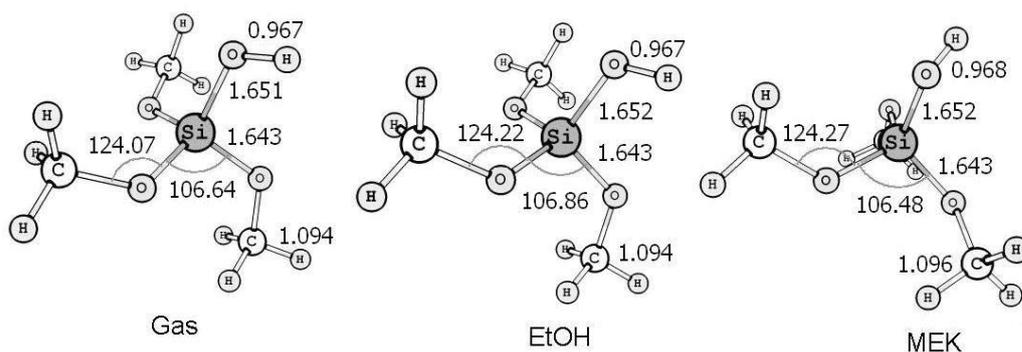
kcal/mol más que el  $\Delta E_{\text{disolvente}}$  en etanol. Por otra parte,  $\Delta E_{\text{disolvente}}$  en MEK es 19 Kcal/mol más que la energía de reacción obtenida en fase gas ( $\Delta E_{\text{gas}}$ ).

Los resultados obtenidos sugieren que disolventes apróticos favorecen termodinámicamente las reacciones de condensación de los siloxanos, con un mayor desplazamiento del equilibrio hacia la derecha. Esto va en acuerdo con los resultados experimentales obtenidos, donde se observa que el grado de condensación del TEOS se incrementa considerablemente cuando se utilizan disolventes apróticos. Se obtuvo un rendimiento cerámico de 80% de  $\text{SiO}_2$  cuando se utilizó una mezcla de MEK/acetona como disolvente, mientras que un 46% fue obtenido con etanol. Además se observó una disminución en el tiempo de gelificación para los soles de TEOS sintetizados en este tipo de disolventes. Usando las mismas condiciones de gelificación (agua de hidrólisis, concentración y tipo de catalizador y temperatura), el TEOS en etanol gelificó en 360 min, mientras que en MEK/acetona lo hizo en 80 min.

### **VIII.3.2 Efecto del disolvente sobre los parámetros geométricos de las estructuras calculadas**

Del análisis de los datos, se concluye que hay un efecto del disolvente sobre la termodinámica de la reacción. Sin embargo, aún no se tiene ninguna explicación del por qué de estos resultados. Un intento por explicar estos resultados, es el análisis del efecto del disolvente sobre los parámetros geométricos (los ángulos y las distancias de enlace) de las estructuras del silanol y siloxano (Figura 8.5).

### Silanol



### Siloxano

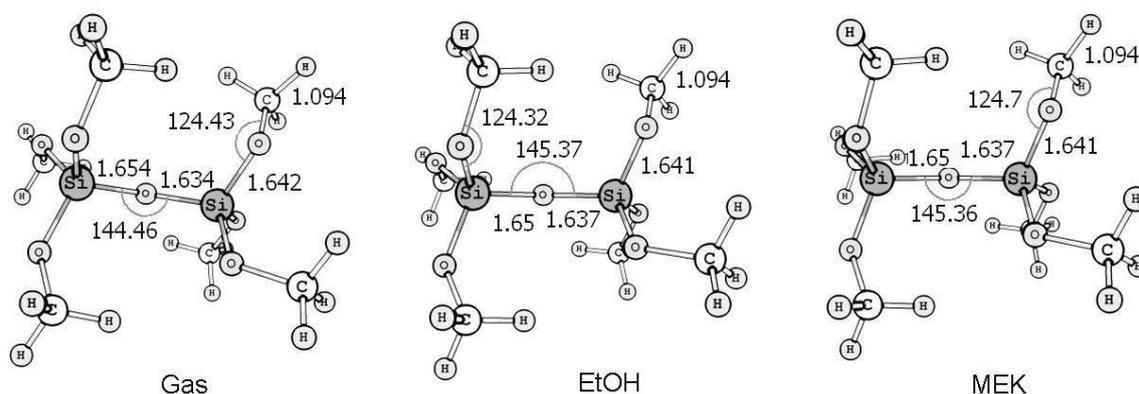


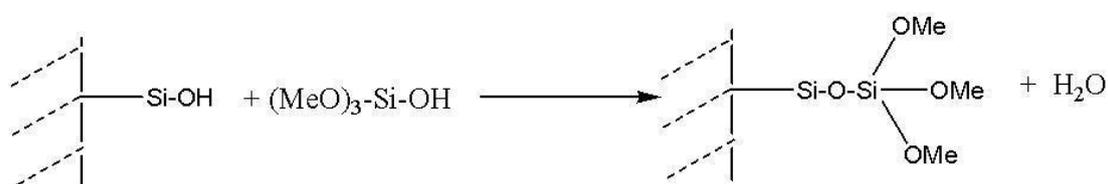
Figura 8.5. Efecto del disolvente en las estructuras del silanol y siloxano en las estructuras obtenidas después de la optimización de la geometría a nivel B3LYP/6-31G(d). Todas las estructuras son un mínimo en la superficie de energía potencial, éstas mostraron sólo frecuencias positivas.

Los ángulos y distancias de enlace en las estructuras del silanol y siloxano optimizadas presentaron pequeñas diferencias cuando se realiza el cálculo en fase gas y con los disolventes. Se observó que el enlace Si-O-Si del siloxano se abre de  $144^\circ$  a  $145^\circ$  en las estructuras obtenidas con disolventes. Sin embargo, son prácticamente idénticas las estructuras calculadas en etanol y MEK, por ello se puede considerar que no es posible apreciar un efecto del tipo de disolvente sobre las geometrías de los compuestos que intervienen en la reacción cuando se utiliza el método de Onsager para realizar estos cálculos. Aunque, los cambios en las estructuras del silanol debido al tipo de disolvente se calcularon usando el modelo de Tomasi (SCRFF, PCM). Estos resultados se discuten más adelante.

### VIII.3.3 Efecto del Disolvente en la formación del enlace siloxano entre una superficie y un alcóxido de silicio

#### VIII.3.3.1 Obtención de modelos que simulen la superficie de una sílice

El efecto del disolvente en la formación del enlace siloxano entre un alcóxido de silicio y una superficie de cantera rosa se estudió con la reacción modelo que se muestra en el Esquema 8.3. Los modelos utilizados para simular la superficie de una piedra se construyeron siguiendo la metodología de cúmulos finitos. Se buscó obtener un sistema con el mínimo de átomos que presente características químicas y físicas muy similares a la superficie por modelar.



Superficie:  $\beta$ -cristobalita,  
cuarzo, caolinita

Esquema 8.3. Reacción modelo para estudiar la formación del enlace siloxano entre un silanol y una superficie de sílice.

Debido a que la cantera rosa es una piedra volcánica que contiene minerales de silicio (feldespatos, cuarzo, arcillas, etc), se eligió la  $\beta$ -cristobalita para simular la superficie ya que ésta es la estructura menos cristalina de la sílice. Esta superficie se compone de unidades tetraédricas de silicio en cuyos vértices se encuentran átomos de oxígeno, la Figura 8.6a muestra la celda unitaria para la  $\beta$ -cristobalita [19]. La unión de estos tetraedros forman estructuras tridimensionales muy complejas como se puede observar en la Figura 8.6b. En la figura se representa un cúmulo de 285 átomos ( $\text{Si}_{111}\text{O}_{174}$ ). Esta superficie se compone de la unión de ciclos de 6 átomos de silicio, por lo que se considero este fragmento como la unidad mínima estructural de la superficie (Figura 8.6c).

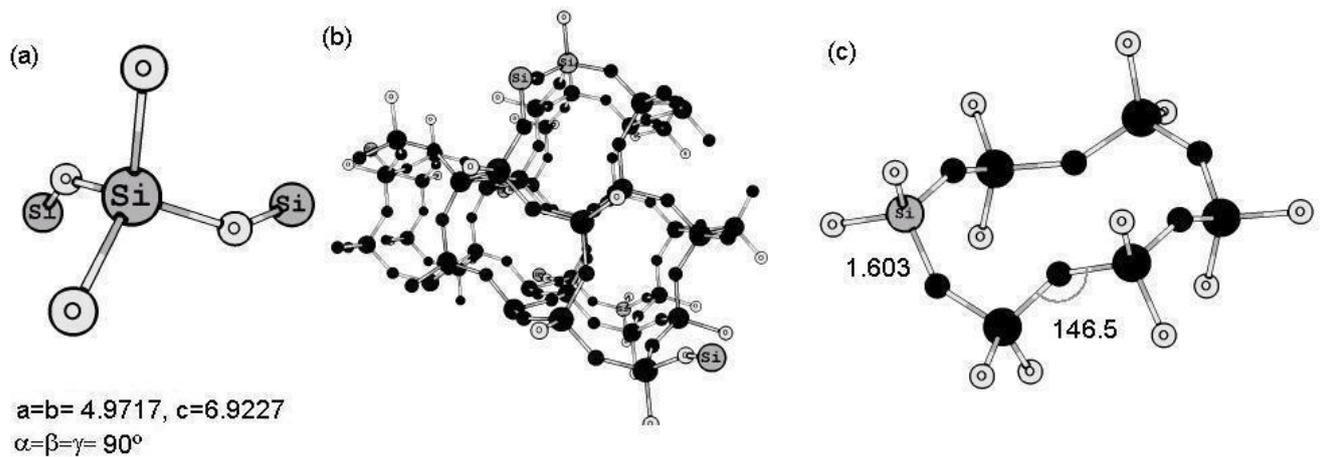


Figura 8.6. Estructura de la  $\beta$ -cristobalita (a) celda unitaria (b) superficie de  $\beta$ -cristobalita (c) unidad estructural mínima.

Se propusieron tres modelos para simular las propiedades del sólido (Figura 8.7), los cuales son de dos tipos: abiertos y cerrados. Para la construcción de éstos, se partió del ciclo de 6 átomos de Si obtenido a partir de las coordenadas cristalográficas. Los modelos abiertos (MA1 y MA2) son una variación de la unidad mínima estructural de la  $\beta$ -cristobalita, mientras que el modelo cerrado (MC1) fue construido con el fin de obtener el cúmulo de  $H_7Si_8O_{12}(OH)$  propuesto por Uglengo para el modelaje de la sílice amorfa [6,7].

Las propiedades que se consideraron para validar los modelos propuestos fueron las coordenadas cristalográficas: el ángulo de enlace para Si-O-Si de  $146.5^\circ$  y las distancias de enlace del Si-O de  $1.603 \text{ \AA}$ , así como las principales frecuencias de vibración para los enlaces si-O de la sílice.

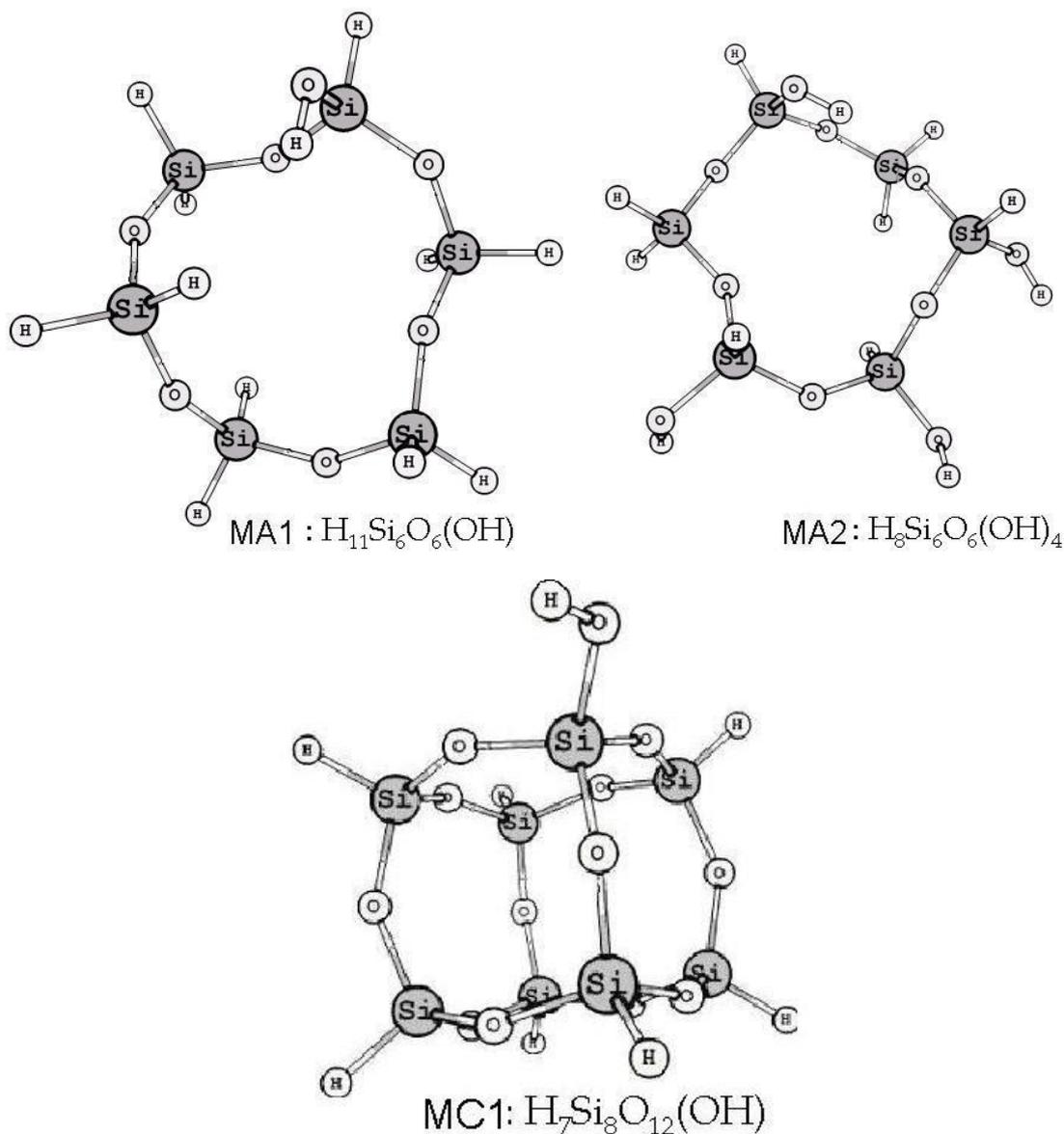


Figura 8.7. Modelos utilizados para simular la superficie de la  $\beta$ -cristobalita.

### VIII.3.3.2 Validación de los modelos abiertos MA1 y MA2

Las geometrías optimizadas a nivel B3LYP/ 6-31G(d) para MA1 y MA2 se muestran en la Figura 8.8. Los ángulos de enlace Si-O-Si de estas estructuras se encuentran entre  $142^\circ$ - $157^\circ$  para MA1 y de  $136^\circ$ - $145^\circ$  en MA2. Estos valores difieren entre  $1^\circ$ - $10^\circ$  del valor real observado en la  $\beta$ -cristobalita. Sin embargo, la distancia de enlace Si-O calculada para estos modelos fue muy similar a  $1.603\text{\AA}$  (distancia Si-O en la  $\beta$ -cristobalita). Cristalográficamente los modelos propuestos (MA1 y MA2) se acercan a los valores reales observados en la superficie del sólido, con mayor exactitud en las distancias de enlace y menor en los ángulos de enlace.

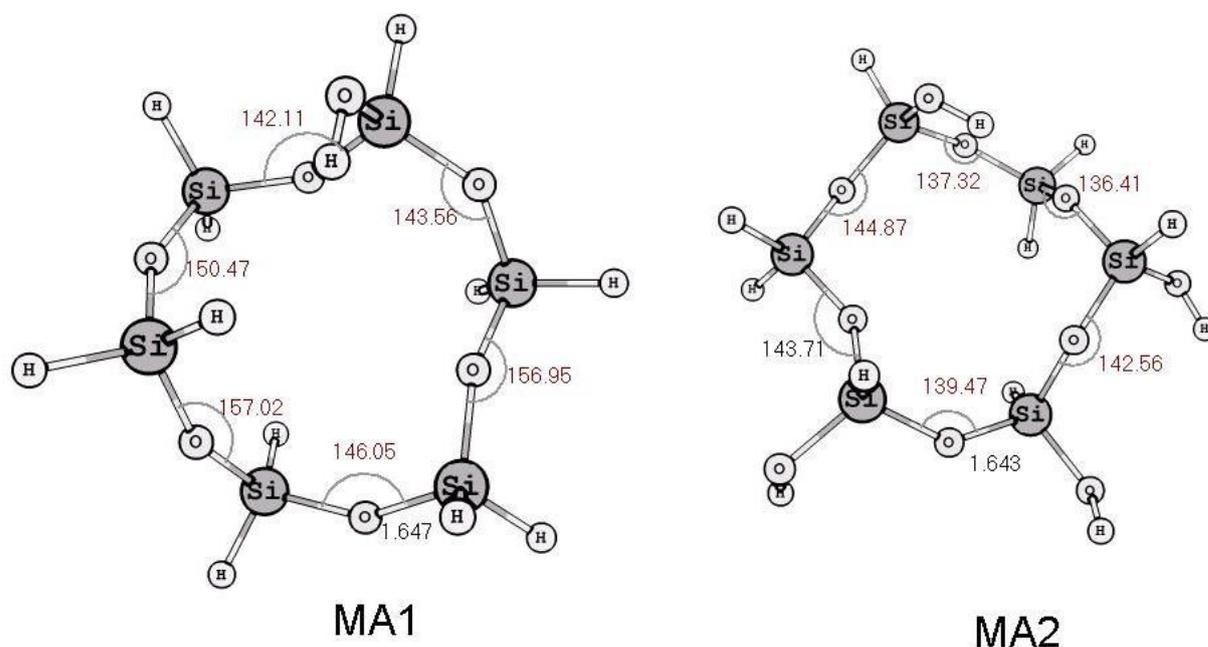


Figura 8.8. Estructuras optimizadas a un nivel B3-LYP/6-31G(d) para los modelos abiertos.

La diferencia en los ángulos de enlace observados en estos modelos probablemente se debe a que en las estructuras se colocaron átomos de hidrógeno para saturar valencias libres del silicio. Estas valencias podrían ser saturadas por grupos silanoles (Si-OH) que existen de forma natural en la superficie de la piedra. Sin embargo, debido al tamaño de los cúmulos la densidad de silanol resulta muy grande. Durante la optimización de geometría, estos grupos comienzan a presentar interacciones por enlaces de hidrógeno que provocan el colapso de la estructura.

La Tabla 8.2 compara las frecuencias de vibración calculadas para MA1 y MA2 con las experimentales observadas para la superficie de la sílice. Las frecuencias calculadas fueron muy similares a las experimentales. Por ejemplo, la vibración de estrechamiento antisimétrica (vas) para Si-O-Si se observa experimentalmente entre los  $1105\text{ cm}^{-1}$ . Ésta se calculó en  $1102$  y  $1132\text{ cm}^{-1}$  para MA1 y MA2.

Tabla 8.2. Validación del MA1 y MA2 con las frecuencias de vibración

	v O-H	Si-O-Si(vas, vs, $\delta$ )	$\delta$ Si-O-H
Calculada MA1	3789	1132, 823, 412	732
Calculada MA2	3795	1102, 811, 488	765
Experimental	3446	1105, 798, 464	760

Los resultados obtenidos permiten considerar que las propiedades de ambos modelos se acercan a las reales observadas en una superficie de  $\beta$ -cristobalita, por lo que se pueden proponer como buenos modelos para la simulación de esta superficie.

### VIII.3.3.3 Interacción del silanol con los modelos MA1 y MA2

La Figura 8.9 muestra la reacción de condensación entre MA1 y el  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiOH}$ , mientras que la Tabla 8.3 resume los datos termodinámicos de esta reacción. Este modelo simula la reactividad de un silanol libre en la superficie.

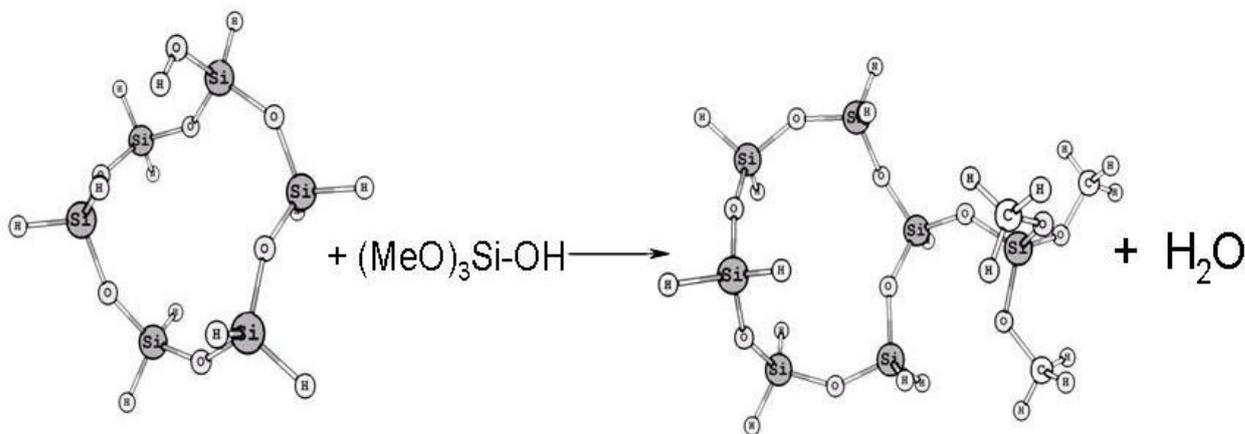


Figura 8.9. Reacción de condensación del silanol con MA1

Los resultados de los cálculos de los parámetros termodinámicos de esta reacción indican que el equilibrio de la reacción se desplaza hacia la derecha con el uso de disolventes apróticos. La energía total de reacción cuando se utiliza MEK ( $\Delta E_{\text{disolvente}}$ ) es 13.4 Kcal/mol mayor que en fase gas ( $\Delta E_{\text{zero-point}}$ ) y 9 Kcal/mol mayor que cuando se utiliza etanol como disolvente.

Tabla 8.3. Datos termodinámicos para la formación del siloxano con MA1

	$\Delta H_{\text{rxn}}$ (Kcal/mol)	$\Delta G_{\text{rxn}}$ (Kcal/mol)	$\Delta E_{\text{gas}}$ (Kcal/mol)	$\Delta E_{\text{disolvente}}$ (Kcal/mol)
Gas	-2.58	-2.079	-0.7612	
EtOH	-4.79	-4.40		-5.14
MEK	-4.78	-4.28		-14.17

La reacción de condensación del  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiOH}$  con MA2 se muestra en la Figura 8.10. Este modelo simula una superficie con un silanol libre y tres vecinales. La reacción de

condensación se realizó con el silanol libre para comparar con la reactividad observada en el silanol libre de MA1. La Tabla 8.4 muestra los resultados observados para la termodinámica de esta reacción.

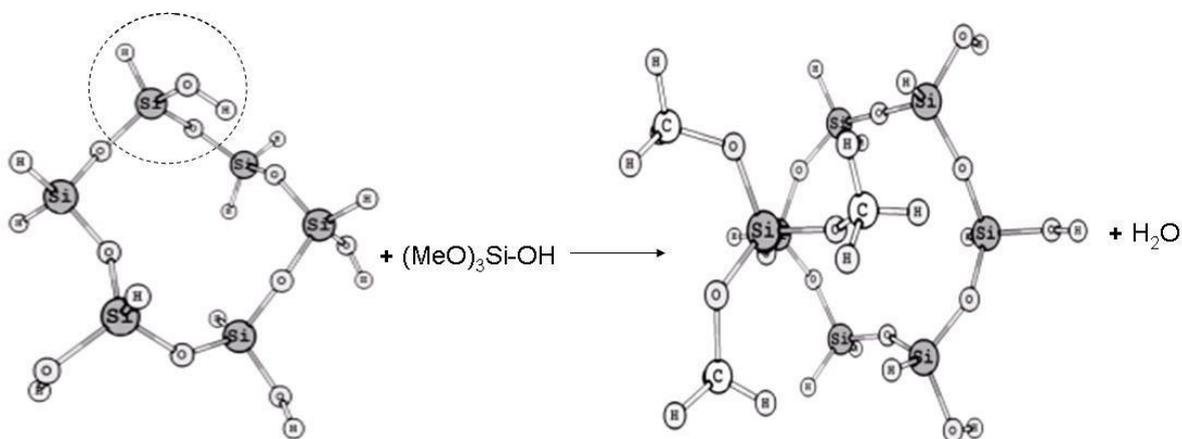


Figura 8.10. Reacción de condensación del silanol con MA2

De manera similar, la formación del siloxano se favorece con el uso del MEK como disolvente. La energía de la reacción con MA2 en MEK se ve favorecida en aproximadamente 9 kcal/mol con respecto a la reacción en fase gas ( $\Delta E_{\text{gas}}$ ). La reacción de condensación para el silanol libre cuando se utiliza MEK como disolvente, se favorece energéticamente con la misma cantidad (9 Kcal/mol) con respecto a la reacción en etanol tanto para MA1 y MA2.

Tabla 8.4. Calculo de parámetros termodinámicos para la formación del siloxano con el modelo MA2

	$\Delta H_{\text{rxn}}$ (Kcal/mol)	$\Delta G_{\text{rxn}}$ (Kcal/mol)	$\Delta E_{\text{gas}}$ (Kcal/mol)	$\Delta E_{\text{disolvente}}$ (Kcal/mol)
Gas	-2.23	-1.65	-3.58	---
EtOH	-3.73	-0.613		-3.92
MEK	-3.63	-3.47		-12.95

La Figura 8.11 muestra las estructuras obtenidas para la condensación del  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiOH}$  con MA1 y MA2. La orientación del alcóxido en la superficie fue diferente dependiendo del modelo utilizado. En MA1 el alcóxido se orienta paralelamente a la superficie del sólido. Con MA2 (que contiene tres silanoles vecinales además del silanol libre), el alcóxido se orienta hacia uno de los silanoles vecinales, lo que puede sugerir reacciones consecutivas de condensación del alcóxido con la superficie del sólido.

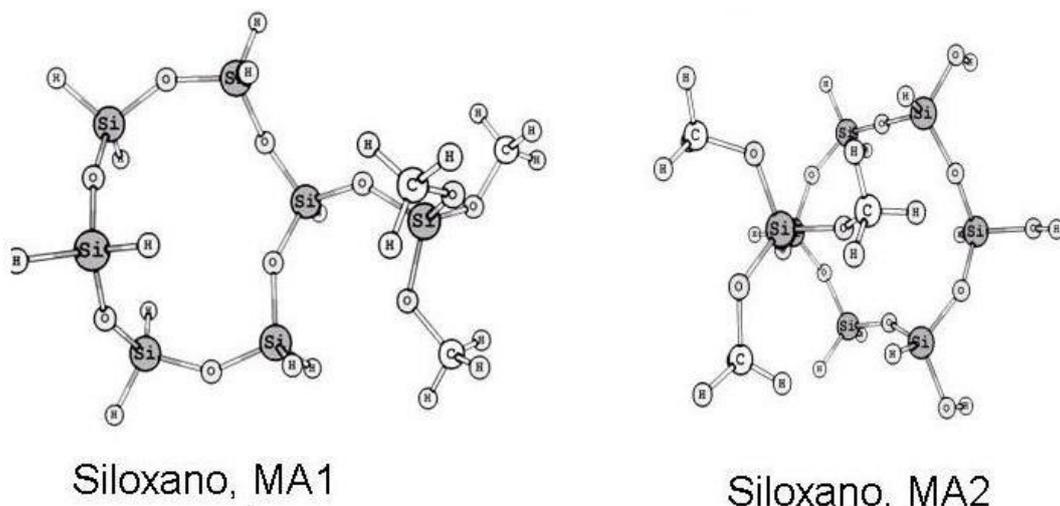


Figura 8.11. Estructuras optimizadas a nivel de teoría B3-LYP/6-31G(d) para los siloxanos formados con los modelos abiertos.

### VIII.3.3.4 Validación del modelo cerrado MC1

El modelo MC1 se construyó intentando reproducir el cúmulo propuesto por Uglengo para el estudio de la reactividad de un silanol libre en la superficie amorfa,  $H_7Si_8O_{12}(OH)$  [6,7]. Este modelo consiste en una jaula de 8 átomos de Si, donde las distancias Si-O son de 1.64 y los ángulos de Si-O-Si de  $148.6^\circ$ . La estructura que se obtuvo para MC1 se muestra en la Figura 8.12. Dicha estructura presentó ángulos de Si-O-Si de  $149^\circ$ - $146^\circ$  y distancias de Si-O de 1.64 Å, valores muy cercanos a los de la  $\beta$ -cristobalita (ángulos de  $146.5^\circ$  para Si-O-Si y distancias Si-O de 1.603 Å). La Tabla 8.5 muestra las frecuencias de vibración que se calcularon para tal estructura.

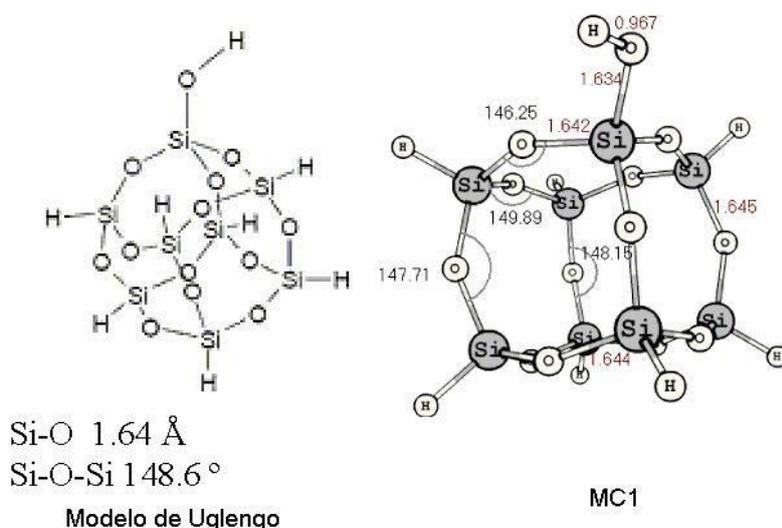


Figura 8.12. (a) Estructura propuesta por Uglengo [6,7] (b) Estructura de MC1 optimizada a nivel de teoría B3-LYP/6-31G(d).

Tabla 8.5. Validación de nuestro modelo MC1 con las frecuencias de vibración

	$\nu$ O-H	Si-O-Si(vas, vs, $\delta$ )	$\delta$ Si-O-H
Calculada	3824	1113	861
Experimental	3446	1105, 798,464	760

Las frecuencias calculadas para MC1 fueron muy parecidas a las experimentales. De los tres modelos propuestos se podría considerar éste como el cúmulo que mejor simula las propiedades de la  $\beta$ -cristobalita.

### VIII.3.3.5 Interacción del silanol con el modelo MC1

La Figura 8.13 muestra la reacción de condensación del  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiOH}$  con este modelo de superficie y la Tabla 8.6 resume los datos termodinámicos para la reacción.

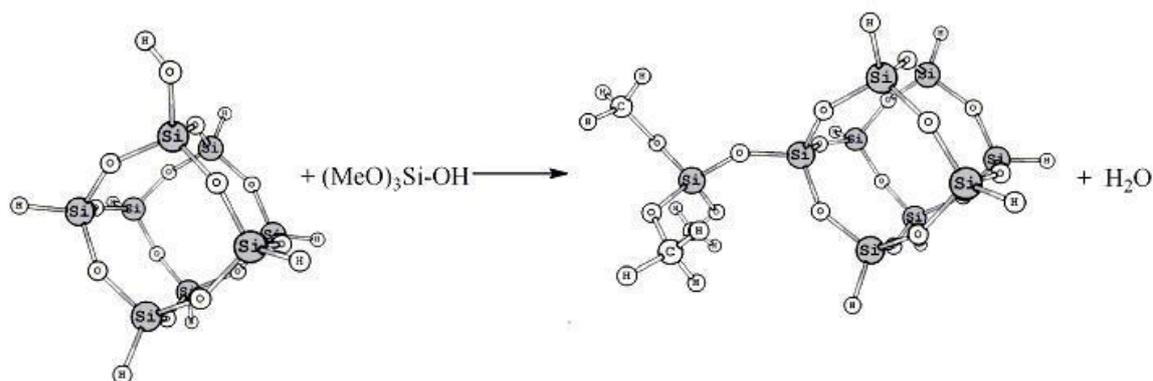


Figura 8.13. Reacción de condensación del silanol con MC1

Al igual que con los modelos MA1 y MA2, se favorece la formación del siloxano cuando se utiliza MEK como disolvente. Sin embargo, los resultados obtenidos indican que con MC1 la reacción es 59 Kcal/mol favorecida con respecto a la reacción en etanol, mientras que con MA1 y MA2 sólo se favorece por 9 Kcal/mol.

Tabla 8.6. Datos termodinámicos para la formación del siloxano con MC1.

	$\Delta\text{Hrxn}$ (Kcal/mol)	$\Delta\text{Grxn}$ (Kcal/mol)	$\Delta\text{Egas}$ (Kcal/mol)	$\Delta\text{Edisolvente}$ (Kcal/mol)
Gas	-2.08	-2.51	-3.13	
EtOH	-4.01	-3.12		-4.40
MEK	-4.01	-3.22		-63.78

Los resultados termodinámicos obtenidos para las tres reacciones estudiadas permiten sugerir que existe un efecto termodinámico que favorece la reacción de condensación de

los alcóxidos de silicio cuando se utilizan disolventes apróticos. Esto explica en buena medida lo observado en los experimentos de laboratorio; la formación de geles con mayor contenido de sílice y una mayor interacción del TEOS con la piedra cuando se utiliza MEK como disolvente.

#### **VIII.3.4 Uso del modelo de Tomasi para determinar el efecto del disolvente sobre los parámetros geométricos del silanol.**

A pesar de lo convincente de los datos obtenidos, debe señalarse que el método utilizado para realizar los cálculos con disolvente (Método de Onsager), no permite obtener una correlación del efecto del disolvente sobre las geometrías. El modelo de polarización continua (PCM) de Tomasi [17] es una variante del modelo de Onsager que permite obtener una mayor exactitud en los parámetros geométricos. Sin embargo, este método se puede utilizar para un grupo determinados de disolventes entre los cuales se encuentra el etanol pero no la MEK [3].

Para comparar los resultados entre ambos métodos se realizó el cálculo de optimización de geometría y de frecuencias para el  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiOH}$  usando etanol y acetona como disolventes. La acetona se utilizó como disolvente aprótico para sustituir los cálculos con MEK. Se eligió la acetona debido a que sus propiedades son similares a las de la MEK. La  $\epsilon$  de la acetona es de 20.7, mientras que el valor de 18.55 corresponde a la  $\epsilon$  de la MEK.

La Figura 8.14 muestra las geometrías calculadas para el  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiOH}$  en etanol y acetona utilizando los métodos de Onsager y PCM. Las estructuras calculadas en acetona y etanol con el método de Onsager no mostraron diferencias y fueron muy similares a la calculada en acetona con PCM. Sin embargo, las estructuras calculadas con PCM mostraron una diferencia importante en la distancia O-H. En etanol, esta distancia es un 2.3% más grande que en acetona. Además de que el ángulo formado entre SiOH es 1° menor al de la estructura calculada en acetona.

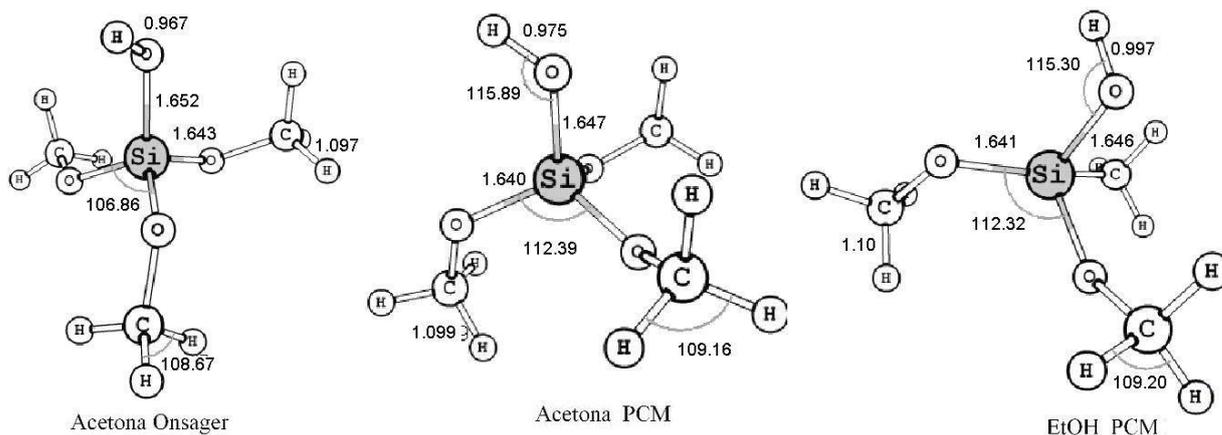
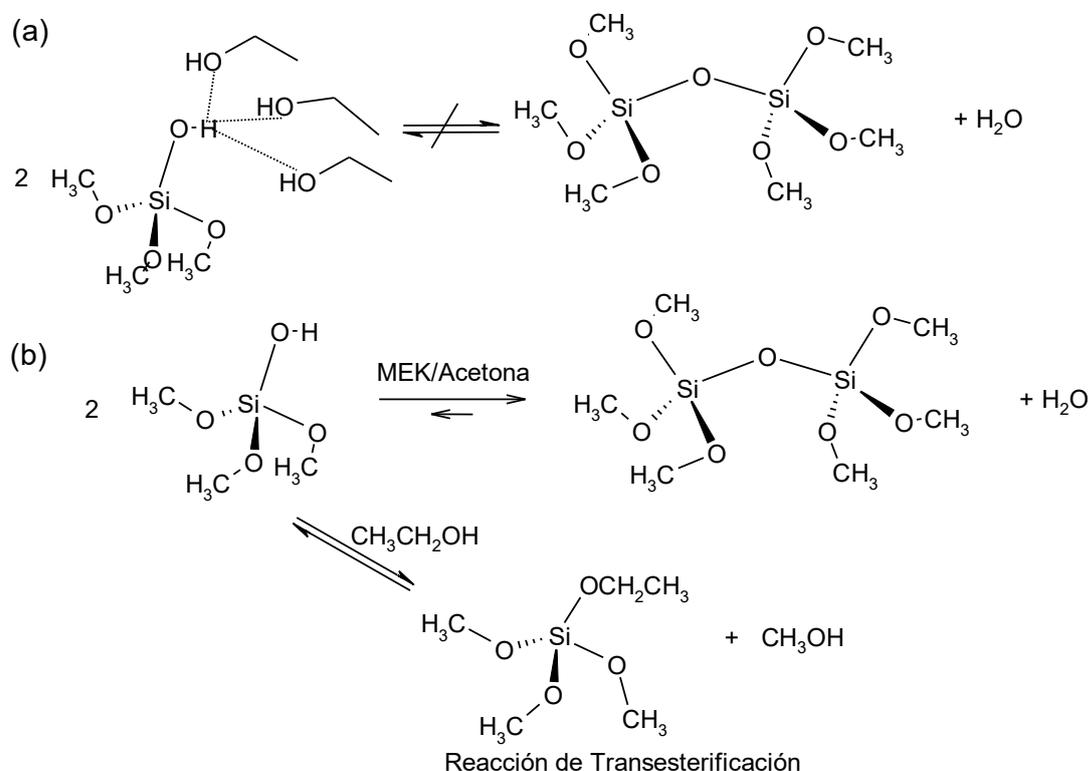


Figura 8.14. Estructuras optimizadas para el silanol usando el modelo de Tomasi para observar los efectos del disolvente.

Estos resultados permiten proponer que el silanol del alcoxisilano interacciona con el etanol (disolventes apróticos) impidiendo que se lleve a cabo la reacción de condensación. Esta interacción podría darse mediante una capa de solvatación que interacciona fuertemente con el Si-OH impidiendo la formación del enlace siloxano (Esquema 8.4a). Otra explicación podría ser también, que debido a la interacción fuerte del etanol con el Si-OH se promueva una reacción paralela de trans-esterificación (Esquema 8.4b).



Esquema 8.4. Probable interacción del etanol con las moléculas del silanol para impedir la reacción de condensación.

#### VIII.4 Conclusiones Capítulo VIII

De los resultados obtenidos se puede concluir que el tipo de disolvente tiene un efecto termodinámico en la reacción de condensación de alcóxidos de silicio y en la condensación de un alcóxido hidrolizado con una superficie de sílice amorfa. Los disolventes apróticos favorecen el desplazamiento del equilibrio a la derecha en esta reacción. Los grupos silanoles en este disolvente son menos estables, por eso es que se favorece la formación del enlace siloxano. Estos resultados concuerdan con los datos experimentales observados, donde el tiempo de gelificación es menor cuando se lleva la gelación del TEOS en MEK (80 min), que en etanol (360 min). Además, la estructura del gel que se forma en disolventes apróticos es la de un material más condensado (presentan un 80% de SiO<sub>2</sub>).

Los modelos de clusters finitos estudiados para simular la superficie del sólido permitieron obtener resultados similares a los observados en la formación del enlace siloxano en la condensación de (MeO)<sub>3</sub>Si-OH. El modelo que mejor simuló las propiedades de una superficie de sílice amorfa fue el cluster cerrado MC1, modelo similar al reportado por Uglengo para el estudio de la reactividad de silanoles libres en una sílice amorfa.

Sin embargo, los modelos de clusters abiertos, MA1 y MA2 reproducen bien las frecuencias de vibración observadas para una superficie de sílice. Además, conservan las distancias de enlace <Si-O> (1.64Å) y tienen pocas diferencias con los ángulos de enlace <Si-O-Si>, los que cambian en 1° a 10° con respecto a los valores experimentales. La condensación del silanol con MA2, modelo con un silanol libre y tres vecinales, sugiere que la condensación de los alcóxidos de silicio se puede realizar de forma consecutiva.

## VIII.5 Bibliografía

1. C.J. Cramer, **Essentials of Computational chemistry theories and models**, John Wiley & Sons Ltd, (2004)
2. I. Levin, **Química Cuántica**, 5ª Ed Prentice Hall España (2001)
3. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et.al. Gaussian 98, Revision A.7 Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (1998)
4. J.Sauer, P. Ugliengo, E. Garrone et.al. **Theoretical study of Van der Waals complexes at surface sites in comparison with the experiment**, *Chem. Rev.* (1994) 94, 2095-2160.
5. M. Cypriak, Y. Apeloig, **Mechanism of acid-catalyzed Si-O bond cleavage in siloxanes and siloxanols. A theoretical study**, *Organometallics* (2002) 21, 2165-2175.
6. B.Civalleri, E. Garrone, P. Ugliengo, **Vibrational modes of isolated hydroxyls of silica computed ab initio in a cluster approach**, *Chem. Phys. Lett.* (1998) 294, 103-108
7. B.Civalleri, E. Garrone ,P. Ugliengo, **Cage-like clusters as models for the hydroxyls of silica: ab initio calculation of  $^1\text{H}$  and  $^{29}\text{Si}$  NMR chemical shifts**, *Chem. Phys. Lett.* (1999) 299,443-450
8. B.Civalleri, E. Garrone, P. Ugliengo, **Cagelike clusters as models for the isolated hydroxyls of silica: an initio B3-LYP calculations of the interaction with ammonia**, *Langmuir* (1999) 15, 5829-5835.
9. J. Sauer, J.R. Hill, **The acidity of surface silanol groups. A theoretical estimate based on ab initio calculations on model surface**, *Chem. Phys. Lett.* (1994) 218, 333-337.
10. <http://www.crystal.unito.it>
11. B. Civalleri, C.M. Zicovich-wilson, P. Ugliengo, et.al. **A periodic ab initio study of the structure and relative stability of silica polyamorphs**, *Chem. Phys. Lett.* (1998) 292, 394-402.
12. K. Morokuma, **ONIOM and its applications to material chemistry and catalyses**, *Bull. Korean Chem. Soc.* (2003) 24(6)797-801.
13. I. Roggero, B. Civalleri, P. Ugliengo, **Modeling physisorption with the ONIOM method: the case of  $\text{NH}_3$  at isolated hydroxyl group of the silica surface**, *Chem. Phys. Lett.* (2001) 341, 625-632.

14. C. Salazar-Hernández, R. Zárraga, S. Alonso, et.al. **Effect of solvent type on polycondensation of TEOS catalyzed by DBTL as used for stone consolidation**, *J Sol-Gel Sci Techn.* (2009) 49 (3), 301-.310
47. R. Zarraga, D.E. Alvarez-Gasca, J. Cervantes, **Solvent effect on TEOS film formation in the sandstone consolidation process**, *Silicon Chemistry* (2002)1, 397-402.
15. (a)L. Onsager, **Reaction field model**, *JACS* (1936) 58, 1486. (b) <http://www.cup.uni-muenchen.de/oc/zipse/compchem/solv/onsager.html>.
16. <http://www.cup.uni-muenchen.de/oc/zipse/compchem/solv/pcm.html>.
17. Y.H. Wang, J.W. Zou, B. Zhang, et.al. **Theoretical study on the isomerization mechanism of enol ester from 2-acyl-1 3-cyclohexanediones**, *Chinese Chemical Letters* (2005) 16 (5), 705-708.
18. American Mineralogist Crystal Structure Database. <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>.

## Conclusiones Generales

El presente trabajo doctoral abordó diferentes aspectos involucrados con la obtención de nuevas formulaciones de consolidantes para materiales pétreos. El primer tema que se desarrolló fue el estudio de formulaciones base TEOS, en ella se investigó el proceso sol-gel del alcóxido de silicio en condiciones similares a las observadas en formulaciones comunes de consolidantes comerciales. Dos variables sol-gel fueron estudiadas, el catalizador y el tipo de disolvente.

Del estudio del catalizador se concluye que este catalizador promueve la formación de geles de TEOS no porosos y poco condensados. Lo cual conduce a la formación de geles altamente fracturados que al ser depositados dentro del material pétreo pueden en ocasiones dañar más al material. Sin embargo, se observó que existe un importante efecto del tipo de disolvente utilizado (prótico o aprótico) sobre estas propiedades. Solventes proticos generan geles más porosos, mientras que los apróticos permiten la obtención de geles con mayor grado de condensación. Estos resultados se deben a que el disolvente modifica la gelación, según este cambie la estabilidad de las partículas madres o gel crítico que conforma la estructura del gel.

Los resultados obtenidos permitieron proponer el control de esta variable sol-gel para diseñar las características de los geles de TEOS cuando se utiliza este catalizador. Sin embargo, debido a que las propiedades son principalmente dadas por el catalizador, es necesario adicionar aditivos como lo son la sílice coloidal y el polidimetilsiloxano silanol terminado. Donde se observó que la adición de la sílice coloidal permite mejorar la porosidad de los geles, mientras que el polidimetilsiloxano ayuda a incrementar la elasticidad del gel. Las propiedades de estos materiales también se vieron afectadas por el tipo de disolvente utilizado. La adición de ambos aditivos permite la formación de un gel híbrido donde se optimizan tanto la porosidad como la elasticidad en el gel.

La aplicación de las formulaciones en muestras de cantera rosa permitió concluir que la formulación híbrido fue la mejor formulación utilizada como consolidante. Esta actúa como consolidante e hidrofugante en la piedra, mejorando la dureza y resistencia a la cristalización de sales en muestras tratadas con esta formulación. Además de no modificar drásticamente la permeabilidad al vapor de agua en la roca.

Por otro lado, el estudio del efecto del disolvente sobre la reacción de condensación de alcoxidos hidrolizados utilizando la química computacional. Estos indicaron que disolventes como la metiletilcetona ayudan termodinámicamente desplazando el equilibrio de la reacción hacia la formación del siloxanos. Este efecto no solo se observa entre la condensación de alcóxidos, si no además se presenta entre la condensación de un silanol con un silanol presente en la superficie de sílice.