

## **Evaluación de tratamientos de consolidación e hidrofugación en estucos con capa pictórica utilizando THEOS-quitosano, Nanopartículas de Hidróxido de Calcio y METHEOS-quitosano**

Ortega Ramírez Josué<sup>1</sup>, Morales Ávila Cassandra Abigail<sup>2</sup>, Morales Sánchez Luisa Fernanda<sup>3</sup>, Álvarez Guzmán Gilberto<sup>2,4</sup>, Martínez Piñero Esmeralda Lizet<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Licenciatura en Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, Noria Alta s/n 36050.

<sup>2</sup>Bachillerato General, Escuela de Nivel Medio Superior de Guanajuato, Colegio de Nivel Medio Superior, Alameda s/n, Colonia Centro; C.P. 36000.

<sup>3</sup>Licenciatura en Ingeniería Química, División de Ciencias naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, Noria Alta s/n 36050.

<sup>4</sup>Departamento de Química, Cuerpo Académico de Química y tecnología del Silicio, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, Noria Alta s/n 36050

j.ortegaramirez@ugto.mx<sup>1</sup>, ca.moralesavila@ugto.mx<sup>2</sup>, lf.moralessanchez@ugto.mx<sup>3</sup>, g.alvarez@ugto.mx<sup>4</sup>, esmeraldamartinez@ciencias.unam.mx<sup>1</sup>

### **Resumen**

Los procesos de conservación de materiales pétreos tienen como objetivo revertir el proceso de deterioro causado en la matriz del material, así como modificar la superficie, beneficiando la cohesión de su estructura, beneficiando así sus propiedades mecánicas sin modificar la colorimetría de estos.

Una de las formas en las cuales podemos llevar a cabo este proceso es utilizando consolidantes e hidrofugante, los cuales en primera instancia deben de tener compatibilidad química con el sustrato, así como poder difundirse a través de la superficie y tener la capacidad de permear el interior de estos materiales sin afectar su estética o reaccionar con ella.

La naturaleza de los consolidantes e hidrofugante es variable y podemos tener tanto inorgánicos como orgánicos e incluso híbridos, sin embargo, deben cumplir con los requisitos mencionados, esto es indispensable para poder elegir el tratamiento más apropiado según nuestro caso. En este trabajo se analizó la eficiencia de dos consolidantes, la formulación híbrida THEOS-quitosano (Tetrakis 2 hidroxietoxisilano quitosano) y las nanopartículas de hidróxido de calcio provenientes del cascarón de huevo, así como un hidrofugante el METHEOS-quitosano (Tris(2-hidroxietil) metil silano), los cuales fueron depositados en placas de barro con estuco y con capa pictórica.

Los tres tratamientos mostraron incrementos en la dureza de la superficie produciendo, en su mayoría, cambios poco visibles en el color de la superficie. El tratamiento hidrofugante presentó su carácter repelente de agua con ángulos de contacto mayores a 90° y al disminuir hasta 151 veces la capacidad de absorber agua, propiedades con las que se disminuye considerablemente los daños provocados por la humedad.

**Palabras clave:** Consolidantes, Hidrofugante, Estuco, Capa pictórica, Colorimetría, Dureza, Modificación superficial.

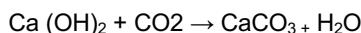
### **Introducción**

El patrimonio arquitectónico, así como las esculturas hechas de materiales calcáreos como el estuco, tienen una gran relevancia debido a toda la información histórica y cultural que aportan, sobre todo al sureste de nuestro país. Este tipo de construcciones son el fiel reflejo de la historia de un lugar. Debido a esto, es fundamental su conservación, aplicando tratamientos preventivos o correctivos, pero considerando en todo momento no dañar su esencia, es decir, sin alterar su morfología y coloración. Estos tratamientos pueden ser consolidantes o hidrofugante.

Podemos definir, de manera general, un proceso de consolidación como aquel en el cual una sustancia penetra en los poros de los materiales, mejorando la cohesión interna de los mismos y propiciando que se obtenga cierta resistencia a los procesos mecánicos a los que son expuestos día a día. De la misma forma, hay tratamientos que funcionan creando una película protectora en la superficie que actúa contra los agentes que pudieran deteriorar la piedra. Otro factor de interés que podría ayudar a proteger el material pétreo es repeler el agua a través de una protección hidrofóbica, ya que uno de los componentes que afectan en mayor medida a los materiales pétreos es el agua, esto debido a que al penetrar en los poros de las piedras favorecen a la erosión y reduce la cohesión.

Los tratamientos de conservación deben de ser compatibles con la matriz en la que se van a aplicar, por lo que para entender un poco más acerca de los tratamientos relacionados con el estuco es imperativo que se contextualice acerca de qué es el estuco y en dónde podemos encontrarlo.

El estuco es un material de construcción usado en relieves desde la antigüedad (Fuentes-porto, 2010), es una masa que está formada, entre otras cosas, por hidróxido de calcio, mismo que al reaccionar con dióxido de carbono se endurece, siendo una propiedad muy útil para la construcción. El proceso químico para que esto suceda es el siguiente:



Mediante la reacción del hidróxido de calcio con el dióxido de carbono, se produce carbonato de calcio y agua. Cabe destacar que la composición varía dependiendo de la preparación del estuco, por tanto, es un parámetro importante que considerar en la aplicación de tratamientos de conservación. El procedimiento actual de preparar estuco es mediante la adición de una parte de cal, cuatro partes de cemento y doce partes de arena, seguido de agua para crear una pasta que haga posible su aplicación. Por otro lado, los mayas producían el estuco mediante la mezcla de yeso con resinas naturales, donde su proceso de producción se basaba en el calentamiento de bloques de caliza a altas temperaturas (Lira, 2021).

En el escrito de este artículo nos basaremos en la aplicación de tres tratamientos de conservación: THEOS-quitosano, METHEOS-quitosano y nanopartículas de hidróxido de calcio.

El THEOS es un compuesto de silicio simétrico, el cual consta de 4 sustituyentes llamados etóxidos, nombre proveniente de la sustitución con un oxígeno, y dos átomos de carbono, este último grupo proveniente del hidrocarburo etano, además de un sustituyente hidroxilo terminal (OH). A continuación, se presenta cada uno de los sustituyentes desglosados, así como la estructura final de la molécula

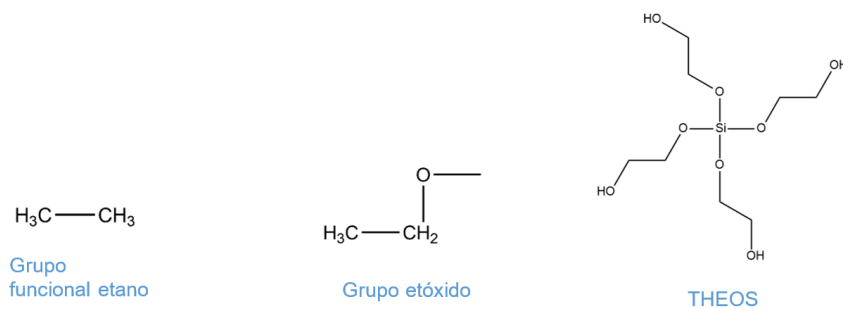


Figura 1. Sustituyentes que conforman el THEOS

Esto nos lleva a preguntarnos: ¿Qué hace el THEOS para que mejore la cohesión de las piedras? Para responder a esta pregunta tenemos que hablar sobre el proceso sol-gel, funciona usando una sustancia que penetra en las porosidades del estuco.

Durante la lectura de este artículo una duda que muy probablemente se haya generado es: si el agua tiene efectos indeseables en los materiales pétreos, aun cuando penetra en los poros, entonces... ¿Cuáles son las condiciones necesarias para que se dé el efecto consolidante efectivamente? Para responder esta pregunta

tenemos que adentrarnos en el proceso sol-gel, este proceso consta de 3 pasos fundamentales (Bravo, 2022), los cuales son:

1. **Hidrólisis:** En este paso los alcoxisilanos como el THEOS, reaccionan con el agua para generar una especie sólida misma que es la encargada de llenar los poros y generar la cohesión
2. **Policondensación:** Durante este paso se forman estructuras tridimensionales a partir de los alcoxisilanos mediante un proceso de polimerización, es decir, los compuestos de silicio se condensan unos con otros formando estructuras generando redes que protegen la superficie de los materiales de interés.
3. **Condensación de alcoxisilanos:** En este momento la mayoría de los productos ya se ha formado, pero aquellos que no se han consumido durante la policondensación reaccionan con los remanentes iniciales para dar paso a especies secundarias, mismas que no presentan un inconveniente ya que no afectan al proceso sol-gel, al contrario, parte de la efectividad de este proceso es gracias a la formación de redes cristalinas que sirvan como protección y esto se logra porque algunos de los materiales pétreos de interés son compatibles debido a la presencia de silicio, siendo así más sencilla su interacción.

La razón principal por la cual se opta por THEOS en vez de TEOS es la solubilidad en agua, porque gracias a esto se puede evadir el uso de solventes orgánicos y catalizadores. Por otro lado, el uso de este tipo de derivados de alcoxisilanos dan la posibilidad de un acoplamiento óptimo con los materiales de origen silíceo, pero se tiene la problemática de aquellos que son de origen calcáreo, teniendo en su mayoría composición de carbonato de calcio, no presentan una compatibilidad efectiva. Como solución a este problema se ha añadido un polisacárido llamado quitosano, mismo que facilita el acoplamiento con la matriz por el grupo amino libre en su estructura (señalado en color rojo en la fig. 2). Aparte de la solubilidad entre estos dos compuestos, se ha comprobado que la presencia de quitosano en la solución cataliza la formación de sílice por la formación de enlaces de hidrógeno entre la hidrólisis del silano y los hidroxilos de la macromolécula (Bravo, 2021).

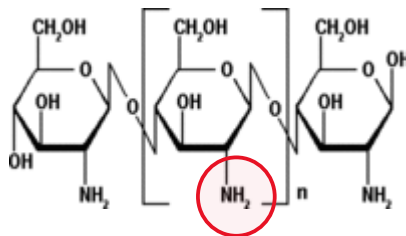


Figura 2. Acoplamiento con la matriz por el grupo amino

Por otro lado, la aplicación de consolidantes no es el único método que será empleado, existen procesos que se llevan a cabo basados en el mismo grupo de compuestos, pero con una actividad diferente, denominada hidrofugante. El objetivo principal de los materiales hidrofugantes es la creación de una película protectora que impida la entrada de agua, disminuyendo la erosión, pero sin aumentar la cohesión por tanto no se esperan efectos significativos en la dureza del material, pero si cambiará la composición mineralógica encapsulando aquellas especies que se encargan de la absorción del agua generando entonces un aumento en la hidrofobicidad de la superficie. Para este tipo de tratamientos se utiliza el METHEOS, compuesto análogo al utilizado en la consolidación, pero reemplaza uno de los grupos etoxi por un metilo, el cual se encarga de darle el carácter hidrofóbico por falta de polaridad de su estructura

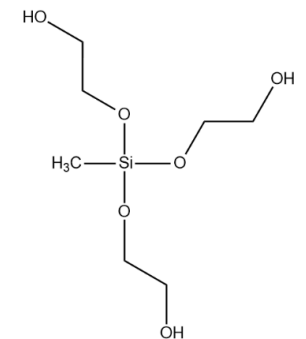


Figura 3. Estructura de METHEOS

Por parte de los híbridos METHEOS-quitosano, el mecanismo por el cual se ve catalizado el tratamiento, todavía está por estudiarse, pero se tiene comprobado que el acoplamiento entre estos dos compuestos tiene un efecto positivo en la compatibilidad entre la matriz y el tratamiento (Meléndez-Zamudio, 2021).

Por otra parte, las nanopartículas de hidróxido de calcio son consolidantes bastante efectivos cuando se cuenta con una matriz calcárea, ya que son compatibles con el material en su manufactura. Las nanopartículas de hidróxido de calcio tienen como función principal el penetrar en las primeras capas de la superficie pintada y, al interactuar con el medio ambiente, las nanopartículas absorberán dióxido de carbono y se transformarán en carbonato de calcio, siguiendo el mismo procedimiento que el estuco usa para endurecerse. Esto permite preservar por más tiempo la capa pictórica y las condiciones del estuco, en este caso se ha demostrado la alta compatibilidad de las nanopartículas de hidróxido de calcio con el estuco ya que están hechas a base de calcio. Cabe destacar que el tamaño nanométrico de las partículas permite una mayor penetración, sobre todo en los poros más pequeños.

La consolidación de estucos y capas pictóricas ha permitido durante alrededor de 50 años el poder comparar el comportamiento de naturaleza orgánica e inorgánica. La finalidad de este proceso es devolver la cohesión de los pigmentos por la pérdida de su aglutinante a causa de los cambios de humedad interna de la capa pictórica (que también generan microorganismos que cambian el pH y degrada el aglutinante) o por el mismo contacto de las sales transportadas en el aire que con el tiempo se cristalizan en la superficie y se deteriora la capa pictórica.

La compatibilidad del tratamiento de conservación con el estuco no es lo único necesario para que se tenga eficacia en la aplicación de estos tratamientos, también debe considerarse que cuando se tiene una capa pictórica, los pigmentos juegan un papel importante porque cada uno tiene una composición química distinta, entonces al aplicar los alcosiloxanos pueden llevar a cabo procesos oxidación-reducción (por poner un ejemplo) lo cual llevaría a un cambio drástico en la coloración, provocando que el tratamiento fracase por completo.

Los estucos solían ser pintados con un gran número de pigmentos naturales. Los pigmentos son sustancias colorantes inorgánicas, son de origen mineral y no solubles en agua. En México existen una extensa variedad de pigmentos naturales que se utilizan desde la época prehispánica, los cuales tenían diversos simbolismos del mundo real y el mundo mitológico, como por ejemplo el color azul que simbolizaba al agua o el amarillo que representaba la luz de las estrellas (Córdova, 2011). También existen animales tintóreos en el país, un ejemplo es la grana cochinilla (el cual fue utilizado en el presente proyecto). En la prehistoria existían únicamente 4 pigmentos básicos:

- Blanco: Obtenido a partir del yeso.
- Negro: Obtenido del carbón.
- Amarillo: Se obtiene a partir de moler piedras amarillas.
- Rojo: Derivado de la tierra de siena.

Actualmente por diversas circunstancias políticas, económicas y sociales, los pigmentos naturales fueron reemplazados por pigmentos químicos, por consecuencia, decayeron los cultivos, las exportaciones y su utilización.

Los pigmentos que fueron utilizados durante esta investigación fueron los siguientes:

- **Siena.** La composición de la mayoría de los pigmentos tiende a ser una mezcla de varias especies químicas, en el caso del pigmento siena natural, la mayor proporción pertenece al óxido de hierro hidratado y óxido de manganeso, pero también posee una cantidad importante de silicatos finos. Este pigmento tiene demasiado trasfondo histórico al ser parte de construcciones rupestres que datan del periodo Paleolítico, así como en pinturas murales y estucos de todo el mundo (Anónimo, 2011).
- **Rojo indio o Hematita.** Las primeras aplicaciones del pigmento rojo indio al igual que en el caso del siena, han sido desde los tiempos de pinturas rupestres, es decir de alrededor de 40,000 años atrás. La obtención de este es sencilla, ya que se obtiene directamente de las llamadas tierras rojas o a partir del tostado de tierra color siena. Fue un color muy cotizado tanto por el área de la construcción como en el de la pintura. La diferencia de este pigmento respecto a otros rojos es su composición química, si bien también está compuesto principalmente por óxido de hierro ( $Fe_2O_3$ ), la peculiaridad del rojo indio radica en la falta de hidratación, es decir, dentro de su estructura molecular carecen las moléculas de agua circundantes al óxido de hierro.
- **Rojo carmín.** El rojo carmín tiene cierta conexión con las raíces mexicanas al ser utilizado principalmente alrededor del siglo XVI en las construcciones. La obtención de este pigmento es algo peculiar, ya que su extracción es a partir de la plaga de la cochinilla del nopal. Es un pigmento muy sensible a las diferencias en el PH, ya que mediante su variación podemos obtener dos especies distintas: el ácido carmínico y ácido kermésico, difiriendo uno de otro únicamente en la sustitución de un metilo y un carboxilo en la posición uno y dos respectivamente. Esto implica que al generar cambios en el PH las estructuras que obtengamos pueden ser o no ser compatibles con el tratamiento. Así como tener diferente coloración dependiendo de este parámetro. De entrada, podemos realizar la aseveración de que los grupos funcionales presentes (Fig. 4) no deberían tener un carácter hidrofóbico, al tener una polaridad considerable, pero existe la posibilidad de que los anillos fusionados puedan tener una actividad predominante y en efecto presentar hidrofobicidad

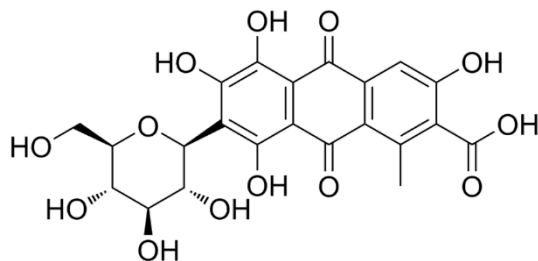


Figura 4. Estructura química del ácido carmínico

- **Azul ultramar.** El pigmento azul ultramar se extrae directamente de un mineral conocido como lapislázuli. Durante el siglo XII se creó un método mediante el cual se podía realizar la extracción del pigmento con una pureza considerable, esto llevo a que su coste se elevará exponencialmente y fuera usado principalmente por los ricos y poderosos de la época. La composición química de este pigmento es en su mayoría azurita (aluminosilicato de calcio y sodio), pero también contiene Sodalita ( $Na_8Al_6Si_6O_{24}Cl_2$ ), calcita ( $CaCO_3$ ) y pirita (compuesta principalmente de hierro y azufre). (Anónimo, 2022)
- **Negro (carbón).** Contrario a lo que pudiera pensarse el carbón no solo está compuesto de carbono, sino que tiene componentes tales como oxígeno, azufre y nitrógeno, debido a esta composición es combustible. Adentrándonos un poco más en las propiedades del pigmento lo más importante a considerar es el tamaño de partícula, así como la porosidad, ya que estas propiedades pueden variar dependiendo de la formulación utilizada (Anónimo, 2012).

En este artículo, no solo se estudiará el estuco y la efectividad de tres posibles tratamientos de conservación: THEOS-quitosano, METHEOS-quitosano y nanopartículas de hidróxido de calcio. Esto no se ha realizado con anterioridad y tiene como propósito ver la interacción de los tres tratamientos con 7 diferentes pigmentos.

## Metodología

En este artículo se estudiaron la eficiencia de tres tratamientos de conservación en placas de estuco en los que fueron aplicadas capas pictóricas de 7 diferentes pigmentos. Para la investigación se buscaron placas



de barro con dimensiones similares, a las que se les aplicaron 2 capas de estuco de diferentes formulaciones, la primera constó de una relación 2:1 entre arena y cal, la cual está marcada en la figura 5c como estuco. La segunda capa que es la más fina fue un revestimiento aplicado con el fin de alisar la superficie, consistió en una relación 1:1 entre arena y cal, denotada en la figura 5c con el nombre de enlucido. Esta última tiene la característica de ser más fina que la de estuco, por lo que permite una aplicación más uniforme de la capa pictórica y permite su retención. Para controlar el fraguado y que la temperatura ambiental elevada no fragmentara la capa de enlucido, las placas se metieron a una cámara con humedad y temperatura controladas (Fig. 5b).



Figura 5. a) placas de barro con estuco, b) fraguado controlado del estuco sobre barro, c) capas que componen el estuco pigmentado

Una vez que se tenían las muestras de estuco, se agregó la capa pictórica por medio de la técnica de temple y del fresco. El temple o tempera de huevo, es una técnica pictórica que emplea la yema de un huevo como aglutinante y la transparencia de esta es modulada con la cantidad de agua que contiene. Cada una de las placas fue pintada con una mezcla con yemas de huevo, pigmento y agua, y el temple fue aplicado con un pincel. El temple fue empleado con 5 pigmentos naturales: siena, negro (carbón), hematita, azul ultramar y rojo carmín. Los resultados se contrastaron con estucos pintados con pigmentos de cemento industrial, los cuales están hechos a base de carbonato de calcio y pigmentos. Estos se mezclan con arena y cal para formar una capa pictórica resistente. En total se realizaron estudios en 21 placas: 3 placas por cada uno de los 7 colores y se contó con tres más sin capa pictórica.



Figura 6. Pigmentos naturales y de cemento industrial empleados en el proceso de pintado.

La aplicación de los tratamientos de conservación THEOS-quitosano, METHEOS-quitosano y nanopartículas de hidróxido de calcio en las muestras de estuco, se realizó de forma manual con ayuda de un pincel plano sobre la capa pictórica. Se aplicaron 3 capas de cada tratamiento, tal y como se ha hecho en investigaciones anteriores.

Como ya se comentó anteriormente, el objetivo principal de la aplicación de este tratamiento es el aumento de la dureza, pero sin perder la coloración original de manera drástica. Considerando que dependiendo de cada pigmento estos parámetros varían, se optó por diversas pruebas que nos dieran pauta para llevar a cabo una determinación cuantitativa que nos llevará a concluir si estos dos parámetros fueron modificados. La evaluación de los materiales consolidantes e hidrofugantes se realizó a través de ensayos de dureza, colorimetría, cinta scotch, microscopía y fotografía. En el caso de los materiales hidrofugantes se realizaron

dos ensayos adicionales absorción de agua por el tubo de Karsten y ángulo de contacto para determinar la propiedad repelente de agua.

## Colorimetría

Normalmente es difícil elucidar con exactitud un color por la percepción de cada persona, esto debido a las minúsculas variaciones que pueden no ser perceptibles a simple vista para el ser humano, por tanto, se recurre al uso de la colorimetría. Este método consiste en la medición la longitud de onda exacta en la cual un color será percibido y se usa como referencia la curva espectral del color conocida como espacio CIELab. Esta curva consta de 3 dimensiones  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , en donde  $L^*$  corresponde a que tan claro u oscuro es un color, luego tenemos la coordenada  $a^*$ , que en los positivos da información acerca de la saturación de color rojo y en los negativos al color verde, y por último la coordenada  $b^*$  en el área positiva tenemos la saturación de amarillo y en negativo la de azul. Entonces lo que obtenemos a partir de estos valores de saturación, es una manera de cuantificar la mezcla que debe realizarse para obtener un determinado color.



Figura 7. Espacio CIELab, fotografía del colorímetro y plantilla para realizar mediciones

Una parte importante del por qué utilizar esta técnica, es el hecho de que el color tal y como lo percibimos no depende solamente del color en sí, sino que también de la fuente que está iluminando para que esa parte del espectro electromagnético se refleje y llegué a nosotros. Esta problemática es resuelta mediante la emisión de la fuente del colorímetro que cuenta con un valor conocido, lo cual hace más fácil que se cuantifique. Teniendo entonces tantas variables a considerar, es difícil tener certeza acerca de los cambios de color y como determinar cuando son significativos, por tanto, se procede a la obtención del cambio de color de una manera cuantitativa a partir de los datos recaudados. Este cambio de color se define como:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta b)^2 + (\Delta a)^2}$$

A partir de esta fórmula podemos determinar con exactitud la variación que se pueda presentar, tomando en cuenta que un valor aceptable es por debajo de 5 y el mínimo perceptible por el ojo humano es equivalente a 10.

Para cuantificar el cambio de color, se midió utilizando el colorímetro Spectro 1 pro antes y después de la aplicación del tratamiento de conservación, procurando que las medidas sean siempre en el mismo lugar. Para tal efecto, se implementó el uso de una plantilla de acetato con 6 orificios que ayudarían a asegurar el sitio de medición. Se realizaron 3 mediciones por cada uno de los orificios, rotando el colorímetro entre cada medición, para posteriormente realizar análisis estadístico y aplicando la fórmula para el cambio de color.

## Prueba de dureza Shore

El ensayo Shore consiste en dejar caer una punta sobre la superficie y cuantificar el rebote por medio de la aplicación de la ley de Hook en el resorte que contiene su mecanismo interno. El valor que se obtiene es adimensional en una escala del 1 al 100, siendo el de mayor dureza el que presente el mayor rebote. Este ensayo se realizó tomando 10 mediciones distribuidas a lo largo de toda la superficie. Para asegurar realizar las mediciones en lugares semejantes antes y después del tratamiento, se utilizó una plantilla que consta de 4 orificios en la izquierda y en la derecha, así como uno en el centro, y en cada uno de ellos se realizó una medida mediante el durómetro de la marca Rex Gauge instrumento de la imagen.

Para la cuantificación del cambio de la dureza se utiliza la siguiente ecuación en donde  $D_{antes}$  se refiere a la dureza antes de la aplicación del tratamiento y  $D_{después}$  a la dureza después del tratamiento, todo esto multiplicado por 100% para obtener la diferencia de dureza porcentual y tener un resultado más sencillo de dimensionar.

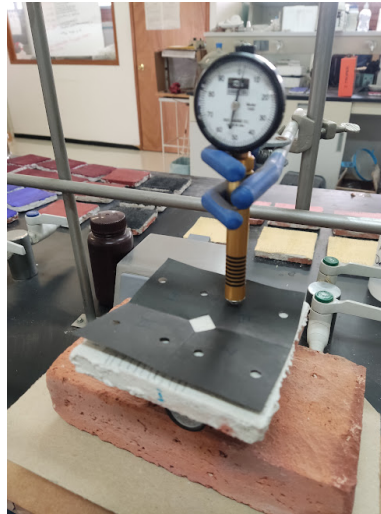


Figura 8. Durómetro Rex Gauge

$$\% \Delta D = \frac{D_{después} - D_{antes}}{D_{antes}} \times 100\%$$

### Prueba de la Cinta

El ensayo con la Cinta Scotch marca Leader cinta doble cara de poliéster (Scotch Tape Test en inglés) o ensayo de descamación, nos permite determinar el deterioro superficial de la piedra, así como para evaluar la efectividad de un tratamiento de consolidación. Esta prueba se emplea en la conservación de patrimonio cultural desde los años sesenta. El ensayo sigue la norma ASTM D3359-02 y ASTM 4214-97 permitiendo evaluar la cohesión de las superficies. Se toma una cinta doble cara sobre la que se coloca papel milimétrico de 4 cm<sup>2</sup>, el otro lado de la cinta se adhiere a la superficie y después se retira. En este proceso, parte del material de la piedra o tratamiento se adherirán a la cinta y de manera visual se cuantificará cuánto quedó pegado. Entre más material quede pegado a la cinta, significa menor cohesión de la superficie. Este ensayo se realizó 3 veces en cada placa, se obtuvieron los porcentajes de material adherido de manera visual y se determinaron los promedios, comparando los valores antes y después de la aplicación del tratamiento. Debido a la naturaleza destructiva de la prueba, ésta solo se realizó al final del tratamiento.

La cuantificación de la adherencia fue realizada mediante la ecuación presentada a continuación donde las variables significan lo siguiente:

- $A_{antes}$ : adherencia antes del tratamiento
- $A_{después}$ : adherencia después del tratamiento

Todo esto multiplicado por 100 para obtener la adherencia de manera porcentual y presentar un resultado más concreto y entendible



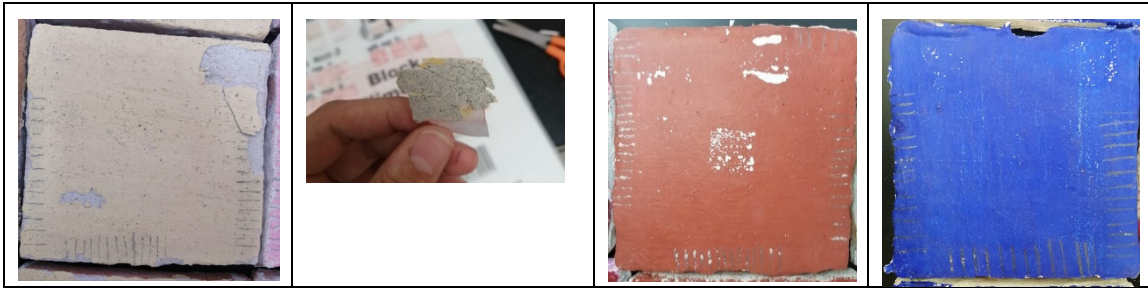


Figura 9. Placas después del ensayo de la cinta

$$\Delta A = \frac{A_{despues} - A_{antes}}{A_{antes}} \times 100$$

### Prueba tubo de Karsten

El tubo de karstens es un instrumento de vidrio graduado con base circular, abierto por ambos extremos, este tubo es utilizado para la medición de la absorción de humedad en materiales, especialmente útil en aquellos a los que se les ha aplicado algún tipo de tratamiento como en nuestro caso con el hidrofugante. El ensayo se realiza fijando la base del tubo (de la marca Dow Corning) a la superficie y añadiendo agua hasta el nivel deseado, a raíz de esto se puede calcular la velocidad con la cual la superficie absorbe la humedad con respecto al tiempo, esto se calcula mediante la fórmula citada a continuación, en donde se toma en cuenta un valor muy importante que es la presión la cual debe mantenerse constante a lo largo del tratamiento, para lograr esto se debe llenar constantemente cada que se haya consumido un mililitro si es que se da el caso. Una de las limitantes es que el tamaño de la base resulta demasiado reducido, la solución a esta problemática es realizar varias medidas, aproximadamente 10, las cuales no deben exceder los 15 minutos. Debe tenerse en cuenta que para aquellos materiales en los cuales se haya empleado algún tratamiento, deberían consumirse menos de 0.5 ml en promedio, considerándose como inaceptables aquellos casos en los que se consuma 1 ml o más

$$V \left( \frac{m}{s} \right) = \sqrt{(1600 \times q)}$$

En donde q corresponde a la presión tomando como referencia que un centímetro equivale a 0.098 kN/m<sup>2</sup> (Wagner, 2000)

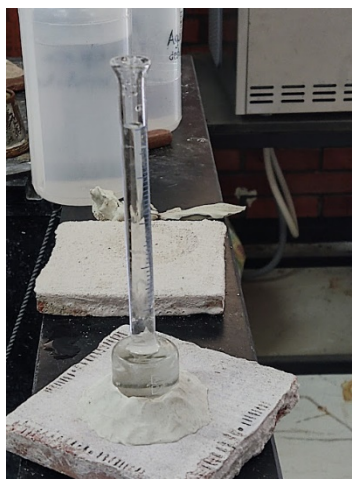


Figura 10. Ensayo de tubo de Karsten

## Prueba de ángulo de contacto

En esta prueba se midió el ángulo que se forma al interactuar una superficie de interés y un líquido, lo cual se basa principalmente en las fuerzas de adhesión, cuando estas son demasiado altas generalmente se obtiene una medición de  $90^\circ$  es decir, es hidrófila. En el caso contrario cuando las fuerzas de adhesión no son tan efectivas se presentará la tendencia a repeler el líquido, lo cual arrojará ángulos mayores a  $90^\circ$ .

Para las determinaciones realizadas dentro de nuestra investigación se llevaron a cabo 10 medidas, agregando gotas de agua en diversas partes de la superficie, para posteriormente tomar fotografías a contraluz, en donde la superficie se percibiera totalmente oscura y las gotas separadas unas de otras, con el fin de facilitar la medición. Posteriormente se utilizó el programa imageJ en el cual se delimitaba la forma de la gota por puntos, para luego modelar la gota de agua en forma de una elipse y de esta manera conseguir el ángulo de contacto entre la superficie y la gota.

## Resultados y análisis:

Después de realizar las mediciones, se realizó análisis estadístico de ellas y se representaron de forma gráfica.

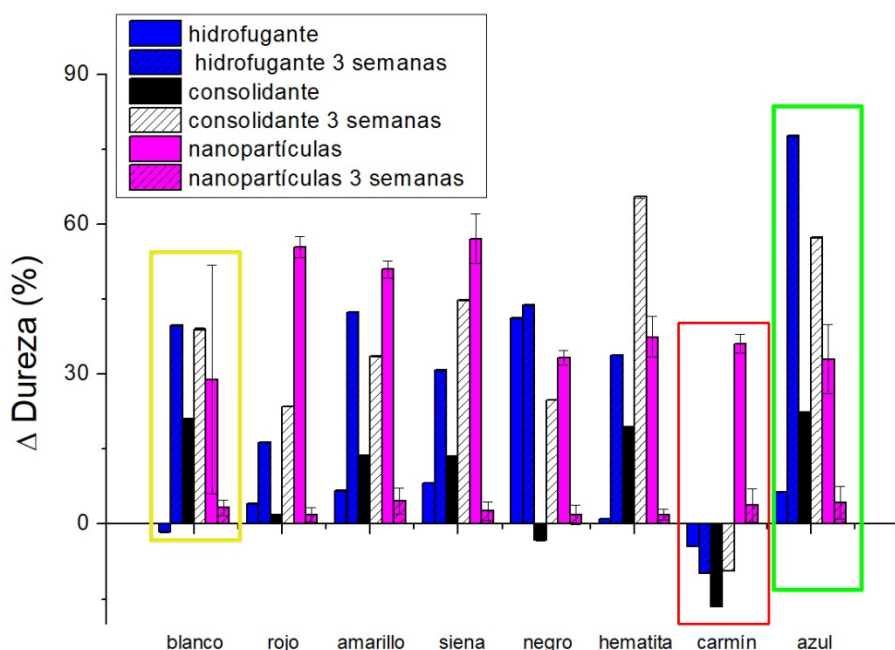


Figura 11. Resultados de las pruebas de la diferencia de dureza antes de la aplicación de tratamientos comparadas con una semana y tres semanas después del tratamiento hidrofugante, consolidante y nanopartículas.

Como puede observarse en la gráfica de dureza (figura 11) inicialmente las nanopartículas fueron el tratamiento con mejores resultados, teniendo que la placa con mayor dureza fue la de coloración siena. Esto sucedió a causa de la compatibilidad que poseían las placas de estuco (hechas a base de cal principalmente) y las nanopartículas que fueron obtenidas a partir de cascara de huevo. Como resultado de todo esto era deducible que el tratamiento de nanopartículas fuera el de mejores resultados por los altos valores de calcio en el estuco. Sin embargo, al paso de 3 semanas se completó el proceso sol-gel en el THEOS-quitosano y METHEOS-quitosano, generando que los resultados cambiaran radicalmente, siendo ahora el hidrofugante el de mejor desempeño. Esto nos lleva a generar la hipótesis de que, contrario a la concepción que se tenía acerca del METHEOS, no solamente funge como un hidrofugante sino también como un consolidante, esto probablemente por el volumen del sustituyente metilo de la molécula, permitiendo su tamaño adentrarse en los poros de los materiales, cumpliendo la función de ambos tratamientos. Para futuras investigaciones se plantea el uso de sustituyentes más voluminosos como podría ser reemplazar el metilo por un grupo octil,

dependiendo de eso podríamos verificar si al usar este sustituyente únicamente se da el efecto hidrofugante y llegaríamos a la conclusión de que en efecto el METHEOS es funcional también como consolidante.

Por parte de los hidrofugantes prácticamente todos los pigmentos tuvieron mejoras en la dureza, exceptuando al carmín, pigmento que en ninguno de los dos tratamientos es recomendado su uso. El pigmento que mejores resultados obtuvo en cuanto a este rubro fue el azul, cabe resaltar que este dato no es determinante para el tratamiento, antes se debe contrastar con el cambio de color y verificar si se encuentra dentro del límite admisible. La aplicación del tratamiento consolidante también arrojó resultados favorables en cada uno de los pigmentos aumentando notablemente después de 3 semanas.

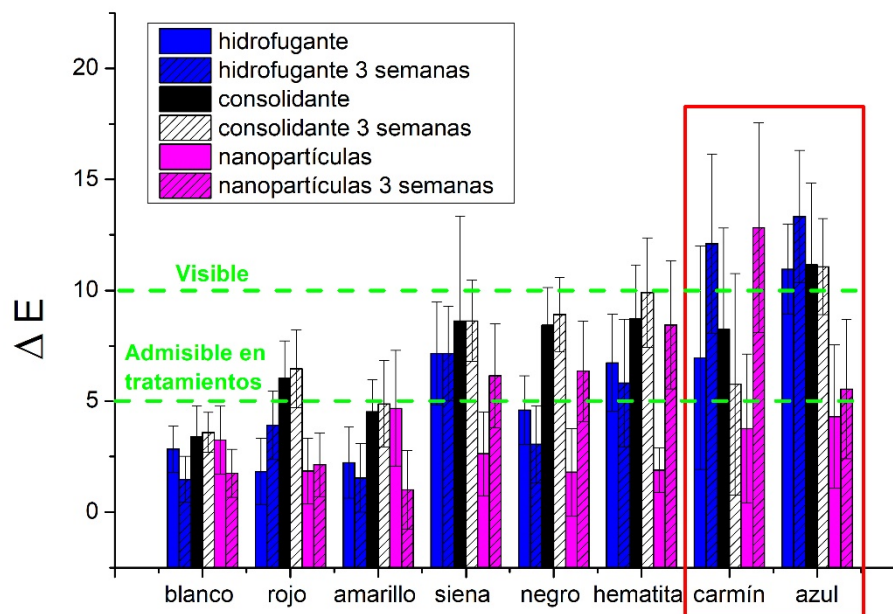


Figura 12. Resultados de las pruebas de la diferencia de color ( $\Delta E$ ) antes de la aplicación de tratamientos comparadas con una semana y tres semanas después del tratamiento hidrofugante, consolidante y nanopartículas.

En cuanto al color, (Fig. 12), los resultados del tratamiento consolidante, en su mayoría, rebasaron el límite admisible, exceptuando únicamente el pigmento amarillo y el estuco sin capa pictórica, lo cual nos lleva a inferir que el estuco por sí mismo no rechaza a los compuestos añadidos, sino que el tratamiento y los pigmentos no son compatibles. Por ejemplo, el caso del pigmento carmín que desde un principio no tuvo una buena interacción arrojando los resultados más deplorables en los 3 tratamientos. Además, dentro de este tratamiento se tuvo una peculiaridad, se creó una película blanquecina después de la aplicación de la tercera capa del tratamiento (la cual se tiene la hipótesis que se debió a que se incrementó 4 días, el tiempo de aplicación entre la segunda capa y la última), esta película generó cambios demasiado notorios en el color, volviéndolos más claros, por lo cual se recomienda la aplicación de las capas una después de la otra.

El tratamiento hidrofugante tuvo mejores resultados que el consolidante ya que al menos 3 pigmentos quedaron por debajo del límite admisible y solamente 2 de ellos rebasaron el límite visible después de las 3 semanas de tratamiento. No hay un contraste significativo con la medición después de una semana del tratamiento, exceptuando a las placas azules y carmín que rebasaron el límite visible.

Después de una semana de haber aplicado el tratamiento se procedió a someter a una placa de hidrofugantes de cada color a condiciones de intemperismo durante un total de 10 días, donde las condiciones climatológicas como el granizo y la lluvia jugaron un papel importante. Esto podemos afirmarlo ya que los

cambios en la placa de carmín hidrofugante numero 3 tuvo un cambio radical, presentando en la escala CIElab un aumento de alrededor de 14.6 unidades en  $L^*$ , es decir se volvió más claro. Por parte de  $a^*$  se inclinó más hacia el color rojo, mientras que para la variable  $b^*$ , se tornó más hacia el azul, siendo que en un inicio estaba más inclinado hacia la saturación de amarillo. Esto ocurrió por el desprendimiento de la capa pictórica, favoreciendo a que hubiera más zonas de color blanco en la superficie y al hacer la medición el promedio del color tuviera valores correspondientes a un color más claro

En este caso el tratamiento de mejores resultados fue el de las nanopartículas, ya que en un inicio con el paso de una semana el cambio de color no rebasaba el límite admisible en tratamientos, y aunque al paso de 3 semanas si pasaron este límite, la realidad es que solo la placa de pigmento carmín rebasó el límite visible para el ojo humano, observándose coloraciones amarillentas a causa del cambio en el pH por el proceso de carbonatación. Por otro lado, las placas de pimento azul ultramar, en el caso del tratamiento de nanopartículas, cambió su pigmentación de menos azul a un 7.7% más amarillo.

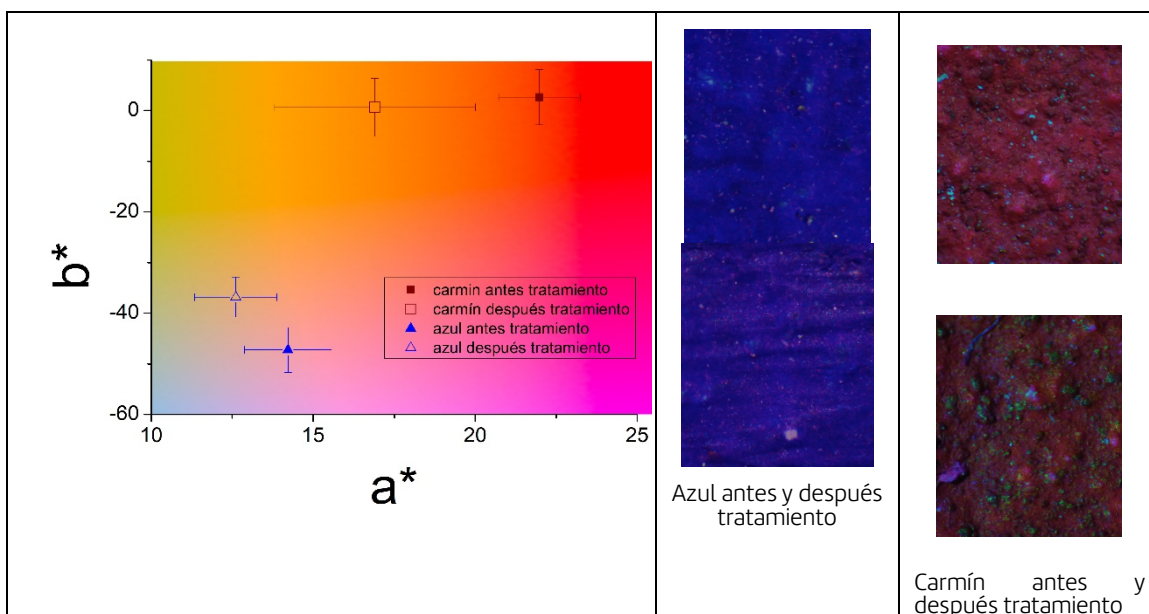


Figura 13. Los estucos de color carmín y azul tratados con tratamiento de nanopartículas sufrieron el cambio más grande en su coloración por la modificación del pH cuando las muestras carbonataban.

Después de realizar el análisis de los datos correspondientes a la adherencia, pudimos observar que fue efectivo ya que los pigmentos rojos, negro y azul, se tuvo una disminución de la adherencia, lo que muestra que tenemos una mayor cohesión en la superficie. Pero esto no es del todo determinante, porque existen algunos casos en los que la superficie estaba tan consolidada y debido a la fuerza aplicada al retirar la cinta, se retiró prácticamente todo el enlucido viéndose reflejado en el incremento de la diferencia de adherencia a la cinta. Este fenómeno pudo observarse por ejemplo en las placas sin capa pictórica. La prueba de la cinta mostró resultados sobresalientes en el color negro, donde la cohesión entre el pigmento y la capa de enlucido al desprenderse menos partículas de pigmento.

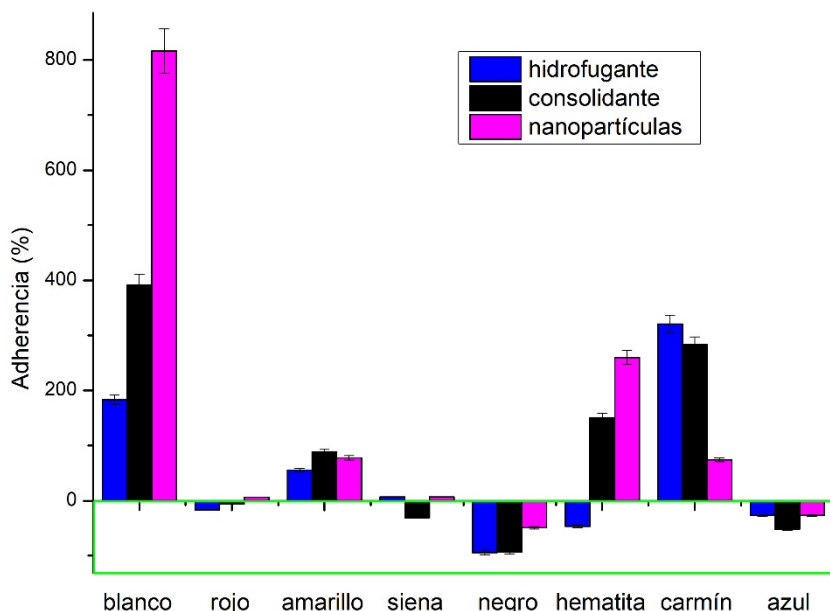


Figura. Resultados de las pruebas de la diferencia de adherencia antes de la aplicación de tratamientos comparadas con tres semanas después del tratamiento hidrofugante, consolidante y nanopartículas.

Con respecto a los resultados obtenidos en ángulo de contacto y absorción de agua (tabla 1), podemos inferir que, en la mayoría de los pigmentos, los tratamientos hidrofugante tuvieron éxito al crear una protección hidrofóbica, basándonos en que en la mayoría se obtuvo un valor mínimo de absorción comparado con el valor antes del tratamiento (1.21 ml/min) disminuyendo un total de 151 veces la absorción de agua. Sin embargo, en el caso del ángulo de contacto, únicamente 2 pigmentos no cumplieron con la regla de tener un ángulo mayor a 90°, lo cual nos comprueba la efectividad del tratamiento

Tabla 1. Prueba absorción de agua y ángulo de contacto en muestras hidrofugadas

Pigmento	Absorción de agua (ml/minuto) ±0.05	Ángulo de contacto (°)
Blanco sin tratamiento	1.21	0
Blanco	0.008	101.87(±0.08)
rojo	0.008	102.21(±0.04)
amarillo	0	100.54(±0.05)
Siena	0.008	100.13(±0.09)
negro	0.008	86.84(±0.03)
Hematita	0.008	97.79(±0.04)
Carmin	0.008	96.24(±0.08)
Azul	0.008	87.6(±0.1)



## Conclusiones

Podemos concluir que con el tratamiento de nanopartículas se pueden obtener resultados muy favorecedores en los aspectos de colorimetría, dureza y adhesión (se observaron muy pocas variaciones en las pruebas iniciales en comparación con 3 semanas después), a causa de los altos grados de calcio que poseen las muestras de estuco y las nanopartículas. En resumen, el tratamiento con nanopartículas fue exitoso y funciona bien en matrices calcáreas con capas pictóricas.

Tras los diversos ensayos realizados durante este verano de investigación, podemos llegar también a la conclusión de que el tratamiento más efectivo fue el hidrofugante, al aumentar de manera significativa la dureza. Además, se comprobó la efectividad del tratamiento hidrofugante mediante la medición de ángulo de contacto y absorción de agua, teniendo en todos los casos una absorción mínima y un ángulo de contacto correspondiente a una superficie hidrofóbica en la mayoría de los casos. Así también obtuvimos un cambio no perceptible de color (al menos la mayoría no es distinguible a la vista humana). Sin embargo, no debe hacerse a un lado el tratamiento consolidante, si bien la dureza tuvo un aumento perceptible en los resultados, también se tuvo la problemática del aumento de la diferencia de color, el cual puede ser solucionado mediante la búsqueda de pigmentos con mayor afinidad a los compuestos utilizados.

## Agradecimientos

A la Dirección de Apoyo a la Investigación y Posgrado de la Universidad de Guanajuato (DAIP-UG) por el apoyo económico para la realización de esta estancia. Al CONACYT-México (Proyecto 284510, beca posdoctoral CVU 132061), Fondo Sectorial de Investigación para la Educación del Programa Presupuestario F003 por el financiamiento del proyecto.

## Referencias

- Anónimo (2011). Los pigmentos marrones. Julio 22, 2022, de Atelier saint Andre Sitio web: <https://www.atelier-st-andre.net/es/paginas/tecnica/colores/pages/bruns.html>
- Anónimo (2012). Negro de carbono 101. Julio 22, 2022, de Birla carbón Sitio web: <https://www.birlacarbon.com/es/la-tendencia-actual/negro-de-carbono-101/>
- Anónimo (2022) Azul ultramar: el oro azul. Julio 22, 2022, de Royal talens Sitio web: <https://www.royaltalens.com/es/inspiracion/consejos-y-tecnicas/historias-de-color/azul-ultramar-el-oro-azul/>
- Bravo-Flores, I., Meléndez-Zamudio, M., Guerra-Contreras, A., Ramírez-Oliva, E., Álvarez-Guzmán, G., Zárraga-Núñez, R., ... & Cervantes, J. (2021). Revisiting the System Silanes–Polysaccharides: The Cases of THEOS–Chitosan and MeTHEOS–Chitosan. *Macromolecular Rapid Communications*, 42(5), 2000612.
- Bravo, I. (2022). Alcoxisilanos glicosilados-quitosano ,síntesis, caracterización y su interacción con materiales silíceos y calcáreos (Licenciatura ). Universidad de guanajuato .
- Córdova, D. E. G. N. F. (2011, 13 octubre). *La diversidad tintórea de México*. Ciencia UNAM. Recuperado 22 de julio de 2022, de [https://ciencia.unam.mx/leer/25/La\\_diversidad\\_tintorea\\_de\\_Mexico](https://ciencia.unam.mx/leer/25/La_diversidad_tintorea_de_Mexico)
- Fuentes-porto . (Mayo 2010). La técnica pictórica de los mayas al servicio de la restauración de estucos y pintura mural en México. Academia. Julio 22, 2022
- Lira, P. G. P.(2021) Uso de morteros de restauración base cal con aditivos orgánicos de la región, Yucatán México. Irma Carrillo Chávez Luz María Hernández Nieto Manuel Guerrero Salinas, 14.
- Meléndez-Zamudio, M., Bravo-Flores, I., Ramírez-Oliva, E., Guerra-Contreras, A., Álvarez-Guzmán, G., Zárraga-Núñez, R., ... & Cervantes, J. (2021). An Approach to the Use of Glycol Alkoxysilane–Polysaccharide Hybrids in the Conservation of Historical Building Stones. *Molecules*, 26(4), 938.

Wagner . (septiembre, 2000). El tubo Karsten. Un sistema sencillo para estimar la absorción de humedad por parte de los materiales de construcción . Revista Bit , ., 2. Julio 25,2022