

Síntesis y caracterización de dos consolidante pétreos: THEOS- quitosano y Nanopartículas de hidróxido de calcio proveniente de cascarón de huevo

Morales Sánchez Luisa Fernanda¹, Morales Ávila Cassandra Abigail², Ortega Ramírez Josué³, Álvarez Guzmán Gilberto^{2,4},
Martínez Piñeiro Esmeralda Lizet⁴

¹Licenciatura en Ingeniería Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, Noria Alta s/n 36050,
²Bachillerato General, Escuela de Nivel Medio Superior de Guanajuato, Colegio de Nivel Medio Superior, Alameda s/n; Colonia Centro; C.P.
36000,

³Licenciatura en Química, División de Ciencias naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, Noria Alta s/n 36050,

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

l.f.moralesanchez@ugto.mx¹, ca.moralesavila@ugto.mx², j.ortegaramirez@ugto.mx³, g.alvarez@ugto.mx⁴,
esmeraldamartinez@ciencias.unam.mx¹

Resumen

La pérdida de cohesión, resistencia mecánica, modificación superficial, cambios en la estereotomía (forma) entre otros, son productos del deterioro que sufren los materiales pétreos que constituyen a las edificaciones, las cuales son generadas ya sea por el paso de los años o por la influencia de factores externos tales como

agentes contaminantes, antrópicos o microbianos. Ante esto, una solución que permite revertir o detener estos procesos es el uso de materiales consolidantes, los cuales tienen como función principal el poder reconstituir el interior de los materiales pétreos, modificar la superficie y poder frenar el accionar de estos factores de deterioro. La elección de un consolidante está en función de la matriz del material pétreo a

proteger la cual debe tener en primera instancia compatibilidad con la piedra y además de poder difundirse apropiadamente sobre la superficie y poder tener el vehículo apropiado que permita permear al interior del material pétreo para fortalecerla. En esta publicación se darán a conocer detalles acerca de la exitosa síntesis y caracterización de dos consolidantes: uno derivado de alcóxido de silicio el Tetrakis(2-hidroxietoxi)silano

(THEOS) combinado con quitosano y otro de nanopartículas de hidróxido de calcio proveniente de desechos de cascarón de huevo.

Palabras clave: Consolidantes, THEOS, Nanopartículas de Hidróxido de Calcio, Patrimonio edificado.

Introducción

De acuerdo con la UNESCO, que es la Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura, el patrimonio cultural es un producto y un proceso que suministra a las sociedades un caudal de recursos tales como, conocimientos, saberes manifestaciones culturales, que abarcan tanto bienes materiales como inmateriales que se heredan del pasado, se crean en el presente y se transmiten a las generaciones futuras para su beneficio, permitiendo forjar una identidad como nación.(La Unesco y patrimonio, 2004) El patrimonio se puede clasificar como se muestra en el diagrama 1:

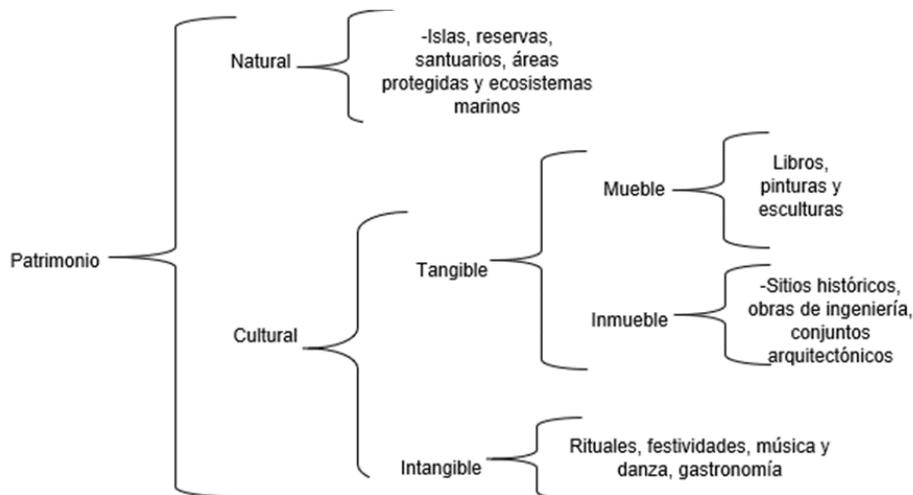


Diagrama 1. Clasificación de patrimonio, tomado de la UNESCO Etxea, 2004

El patrimonio cultural edificado es sin duda alguna un ejemplo de estas expresiones culturales la cual está presente en los centros históricos ya sea como conjuntos arquitectónicos, obra de ingeniería, emplazamientos entre otros, constituidos principalmente por materiales pétreos de diferente matriz, ya sea silíceas o cálcicas, las cuales les proporcionan diversas (La Unesco y patrimonio, 2004).

En la actualidad la vulnerabilidad del patrimonio cultural inmueble ha ido en ascenso, factores como el cambio climático, la contaminación ambiental, la falta de interés en su preservación conllevan a un deterioro acelerado de estos materiales, generando modificaciones en la superficie del material, cambios en la matriz pétreo, perdida de la capacidad de carga entre otros factores que influyen en los cambios de estética y forma en las edificaciones (Bravo, 2020). En la imagen 1 se pueden observar algunos ejemplos del deterioro en monumentos patrimonio cultural.



Imagen 1. Patrimonio cultural inmueble con deterioro. Elaboración propia 2022.

Para combatir dicha problemática, surge la necesidad de desarrollar tratamientos que sean químicamente compatibles con la matriz pétreo, que puedan difundirse en la superficie y al interior del material, que no cambie el color o produzca reacciones adversas, y sobre todo sean complemento en los procesos de conservación y restauración de los inmuebles deteriorados. Una alternativa es el uso de consolidantes, pues genera innumerables beneficios en la matriz pétreo, estos serán citados en los siguientes párrafos.

Materiales Consolidantes

Los consolidantes, en su mayoría, son materiales en estado líquido y con baja viscosidad que tienen la capacidad de penetrar a profundidad en un material sólido, formando una película que cubre tanto la superficie como los poros del material, lo cual brinda como beneficio el aumento de la cohesión interna, la resistencia y la firmeza de este (Bravo, 2020, Zárraga, 2006).

Es importante mencionar que el éxito de un consolidante radica en tres aspectos fundamentales, que son la porosidad del material a tratar, las características físicas y químicas del consolidante y finalmente el método de aplicación (Zárraga, 2006).

Los consolidantes se pueden clasificar a partir de su naturaleza química, pudiéndose dividir en tres grupos principales: orgánicos, inorgánicos, e híbridos (Zárraga, 2006). El presente artículo se enfoca en la síntesis de dos consolidantes, el primero un consolidante híbrido a base alcóxido de silicio, el *Tetrakis(2-hidroxietoxi) silano* (THEOS) mezclado con quitosano y uno inorgánico basado en nanopartículas de hidróxido calcio, de los cuales denotaremos algunas de sus características generales y fisicoquímicas.

THEOS

El THEOS es un compuesto con propiedades ventajosas ante otros silanos, pues si bien posee las mismas características de buena rigidez física, inercia química y estabilidad térmica, adicionalmente es soluble en agua por lo que se descarta el uso de disolventes orgánicos como el etanol, metanol o acetona, volviéndolo una opción amigable con el ambiente y propiciando una buena difusión en la superficie y al interior del material cuando este es depositado (Povarova et al., 2015).

Fue el grupo de Mehrotra en el año 1967 quien estableció las bases para la obtención del THEOS, al realizar experimentos combinando tetrametoxisilano y trietoxisilano con distintos glicoles en relaciones molares 1:1 y 1:2, respectivamente en benceno (C₆H₆) y obtener compuestos con estructuras similares a THEOS, posteriormente Hoffmann y colaboradores, realizaron un cambio en la relación molar a 1:4 (silano:glicol), dando como resultado la obtención de THEOS mediante una síntesis por transesterificación directa para obtener alcoxisilanos. La síntesis de THEOS se describe en la reacción mostrada en la Figura 2 (Bravo, 2020)

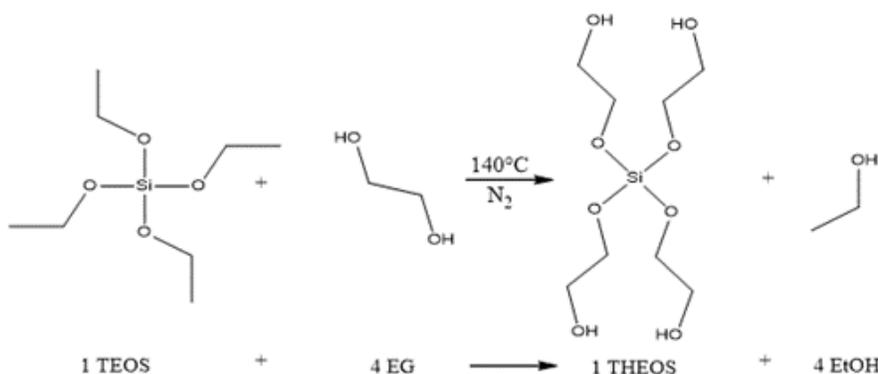


Figura 2. Reacción de transesterificación directa para obtención de alcoxisilanos. Tomado de Bravo, 2020.

El mecanismo de reacción radica en que, al comenzar la interacción entre ambos reactivos, la molécula de etilenglicol presenta la pérdida de uno de los hidrógenos del grupo hidroxilo (OH), dando como resultado una carga negativa en el oxígeno, el cual realiza un ataque nucleofílico al átomo de silicio en la molécula de TEOS, desplazando el grupo etóxido. La razón de que haya 4 equivalentes de etilenglicol es debido a que se debe desplazar los 4 grupos etóxido para llegar a la formación del THEOS, siendo esta la molécula de importancia y la base del consolidante, donde los grupos OH son los responsables de poder formar un material que pueda ser depositado vía acuosa o incluso formar consolidantes híbridos con la incorporación de otras moléculas que puedan ser compatibles con diversas matrices pétreas.

HIDRÓXIDO DE CALCIO:

Las nanopartículas son partículas que tienen dimensiones de al menos 1-100 nanómetros, lo cual es inferior al tamaño de una célula (Barba, 2013). Las nanopartículas presentan características químicas y físicas específicas que al estar en contacto con ciertos materiales producen reacciones que modifican las superficies de estos, su utilización es muy común y efectiva en las restauraciones y conservaciones de la piedra debido a la estructura cristalina de redes típicas de dichos materiales. Estas nanopartículas permiten obtener propiedades y características nuevas en distintos materiales como, por ejemplo, en la colorimetría o resistencia de los mismos.

Con respecto a las nanopartículas de hidróxido de calcio podemos mencionar que son muy poco solubles en agua, pero pueden solubilizarse si empleamos alcoholes de cadena corta (metanol, etanol o isopropanol), por su tamaño al ser depositadas en una superficie penetran con facilidad, incluso en aquellas superficies con capa pictórica, estas puedan depositarse a una profundidad de 2 a 3 milímetros, lo cual hace que como consolidante tengan un óptimo desempeño mejorando las propiedades físicas e hídricas de los materiales a tratar, mismas que se ven favorecidas a través del proceso de carbonatación, el cual consiste en la transformación del hidróxido de calcio al exponerse al CO₂ de la atmósfera en condiciones de humedad (Barba, 2013).

Materiales y Metodología

La fase experimental de este proyecto se divide en dos partes, la primera consiste en la síntesis y caracterización química para los consolidantes THEOS y Nanopartículas de Hidróxido de Calcio, la segunda etapa muestra los pasos para la obtención de una formulación que permita su aplicación en materiales pétreos. El resultado de esta interacción se abordará en un segundo manuscrito de manera más amplia.

Síntesis de THEOS por transesterificación directa:

La tabla 1 muestra los materiales y reactivos empleados para la obtención del Consolidante THEOS

Tabla 1. *Materiales y reactivos para formulación de consolidante THEOS.*

Materiales y reactivos	
TEOS (tetraetoxisilano) Sigma-Aldrich 98%	Matraz balón
Etilenglicol anhidro Sigma-Aldrich 99.8%	Matraz boa de dos bocas
Nitrógeno gas	Línea Schlenk
Aceite mineral Macron	Agitador magnético
Parrilla de calentamiento	Sistema de recirculación con enfriamiento
Columna vigreux con condensador	

El sistema de reacción consistió en utilizar un matraz balón fondo redondo de dos bocas que es inmerso en un baño de aceite el cual debe estar a una temperatura de 140 °C y colocado sobre una placa de calentamiento con agitación magnética. Una de las bocas se une a un sistema de destilación que consiste en una columna fraccionada Vigreux unida a un condensador simple. El condensador a su vez está unido al matraz colector de destilado. Todo el sistema de reacción y destilación se encuentra conectado a la línea de vacío e ingreso de nitrógeno gas. La otra boca del matraz de reacción es empleada para la adición de los reactivos. En primera instancia, es agregado el etilenglicol anhidro al matraz, que permanece por 30 min con agitación y calentamiento constante. Simultáneamente, con la finalidad de asegurar la remoción del aire y humedad del sistema de reacción, se realizaron tres ciclos de remoción, mediante el sistema de vacío para posteriormente dar ingreso al nitrógeno gas. Transcurridos los 30 min es agregado al matraz de reacción el

TEOS mediante goteo. Se observó y se registró el tiempo al que se obtiene la primera gota de destilado y a partir de este punto dejar transcurrir la reacción por 12h

Se repitió un total de 6 veces la síntesis de THEOS, con la finalidad de estudiar la repetibilidad del experimento y el cálculo del rendimiento de la reacción. Cabe mencionar que en trabajos previos del grupo de investigación se optó por usar etilenglicol previamente secado con hidruro de calcio (CaH_2) sin conocer el contenido de humedad que portaba (Bravo, 2020). Por lo que en esta investigación se decidió utilizar etilenglicol anhidro comercial con un porcentaje de agua de 0.003%.

La caracterización química se realizó mediante la técnica de resonancia magnética nuclear de ^{29}Si (RMN ^{29}Si) para asegurar y confirmar la obtención de la especie deseada.

Preparación de formulación THEOS-QUITOSANO

Para poder medir la eficiencia como consolidante, el THEOS obtenido fue empleado para formular un consolidante híbrido mezclándolo con quitosano, mismo que fue aplicado en muestras de estuco con capa pictórica, como se ha mencionado los resultados de esta parte serán publicados en un segundo escrito. La metodología para la preparación de la formulación fue la siguiente, En un matraz aforado se agregaron 0.5 g de quitosano y 100 mL de ácido acético al 1%. Posteriormente se tomaron 10 mL de la solución preparada en el paso anterior y se agregó en un vaso de precipitado, donde además se adicionaron 0.5 g del THEOS obtenido en la síntesis. Se mantuvo con agitación constante hasta que se forma una mezcla homogénea. (Bravo, 2021).

Síntesis de nanopartículas de hidróxido de calcio

Para la obtención de las nanopartículas, se partió de cascarones de huevo como el reactivo principal, un molino de bolas, una mufla marca StableTemp Cole-Parmer, alcohol isopropílico y etanol. Inicialmente se sumergieron las cáscaras de huevo en etanol para así retirar de manera más eficaz la membrana testácea interna. Posterior a ello, se dejaron secar las cáscaras para así proceder a quebrantarlas e introducir las al molino de bolas durante 1 hora, hasta obtener un polvo fino blanquecino. Cuando las cáscaras estuvieron en dicho estado se introdujeron a la mufla a 950 °C, después se introdujeron en una bureta junto al alcohol isopropílico para dejarlas reposar por 24 horas y poder separarlas por tamaño. Después de dejarlas por 24 horas se sustrajeron las nanopartículas más pequeñas de la parte superior de la probeta (sobrenadante), obteniéndose aproximadamente 8 viales de 20 mL cada uno (Khachani et al. 2014). Para confirmar la obtención de las nanopartículas base calcio se empleó la técnica de espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).

Resultados y discusión

En cuanto a la síntesis de THEOS, en la tabla 2 se detallan las síntesis realizadas.

Tabla 2. Resultados de Síntesis de THEOS

Síntesis	Rendimiento de reacción	Producto obtenido	Observaciones
1	80.96%		<p>Se partió de 3g de TEOS. No se tuvo un buen control de la temperatura a lo largo de la reacción</p> <p>El producto final tuvo consistencia gelatinosa con color ámbar</p>
2	89.20%		<p>Se partió de 9g de TEOS. Se tuvo un buen control de la temperatura durante la reacción. Al agregar los dos reactivos en el matraz de reacción se observó la presencia de dos fases que con el tiempo de reacción se homogeneizaron.</p> <p>El producto final presentó dos fases la primera líquida y la segunda semisólida (gelatinosa), con un color amarillento.</p>
3	-	-	<p>Se partió de 1g de THEOS. Se buscaba estudiar a influencia de la temperatura en la reacción, por lo que se llevó a cabo a una temperatura de 120°C. El sistema nunca reacciona.</p>
4	78.85%		<p>Se partió de 9g de TEOS. Se tuvo buen control de temperatura. El producto final fue un fluido de color amarillento, viscoso y con una ligera capa superficial cristalina</p>

5

11.86%



Se partió de 9g de TEOS.

A pesar de que se mantuvieron controladas las condiciones de temperatura del baño de aceite, la reacción se efectuó de manera parcial obteniendo poco destilado y el producto final obtenido era totalmente líquido y con ligera tonalidad amarillenta.

6

75.42%



Se partió de 9g de TEOS.

Se tuvo buen control de temperatura. El producto final fue un fluido de color amarillento, viscoso y con una ligera capa superficial cristalina

Se observa que en la mayoría de los casos se obtuvieron las mismas características, un fluido viscoso con coloración amarillenta, en algunos con ligera presencia de materia semisólida. De esta manera se comprueba que, al utilizar etilenglicol anhidro como reactivo, se beneficia la repetibilidad de la reacción, pues se alcanza una homogeneidad en el producto final de THEOS lo cual es indispensable para calificar la factibilidad de la reacción.

El porcentaje de rendimiento obtenido nos indica que es buena la eficiencia de la reacción ya que está entre 75 y 89% de conversión.

Con respecto a la síntesis 5, donde el rendimiento de reacción fue relativamente bajo, se puede decir que está asociado con las condiciones ambientales en las que fue realizada la reacción, pues se registró un elevado porcentaje de humedad relativa de 89% y una temperatura de 23°C. Gracias a esto se pueden deducir las condiciones ambientales adecuadas para obtener un mejor desempeño de la reacción, las cuales deben estar por debajo de un valor de 50%

En cuanto a las condiciones de temperatura, con la síntesis 3 se comprobó que la reacción no se lleva a cabo a temperaturas menores a 140 °C por lo que es indispensable alcanzar dicho valor, además de mantenerlo bajo control durante todo el transcurso de la reacción.

Con respecto a la caracterización del THEOS obtenido, se muestra el análisis por RMN de ²⁹Si, en la figura 3 se presentan los espectros resultantes de la caracterización del THEOS obtenido en la síntesis 2 y 4. Para el análisis de estos, en la tabla 3 se especifican las señales características del THEOS, así como la especie correspondiente a cada una, mientras que en la figura 4 se aprecia el espectro de RMN de ²⁹Si obtenido por Bravo (Bravo, 2020).

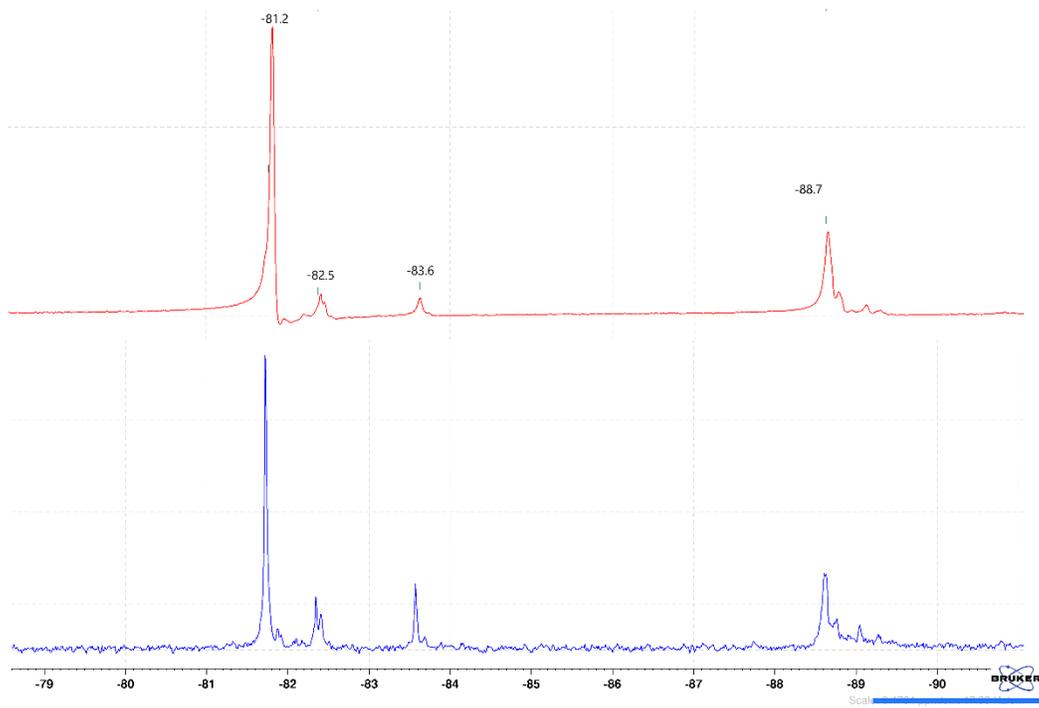
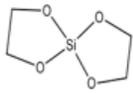
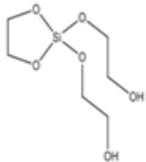
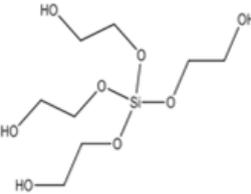


Figura 3. Espectros de RMN de ^{29}Si de THEOS de síntesis 2 en rojo y THEOS de síntesis 4 en azul. Elaboración propia 2022

Tabla 3. Señales características de THEOS de RMN de ^{29}Si . Tomada de Bravo, 2020

Señal (ppm)	Especie
-81.8	
-82.5	
-83.6	
-88.7	

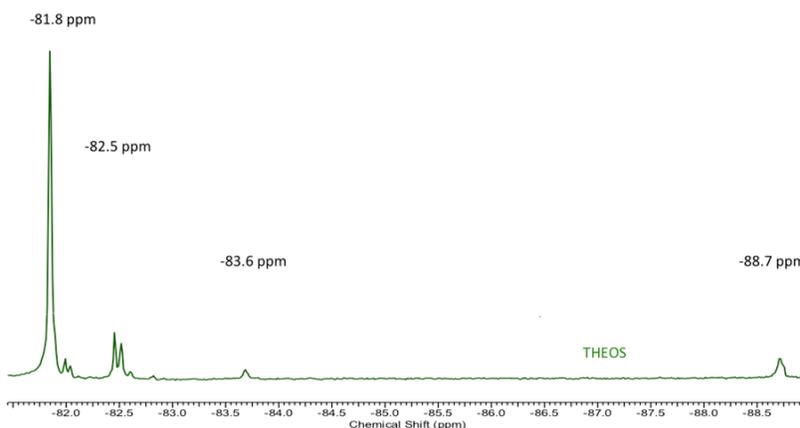


Figura 4. Espectros de RMN de ^{29}Si de THEOS. Tomado de Bravo, 2020.

Analizando los espectros RMN de ^{29}Si , mostrados en la figura 3 se observan las 4 señales características del THEOS, las cuales se especifican en la tabla 3, lo que indica que la reacción se llevó a cabo de manera exitosa. Por otro lado, cabe resaltar que las señales en -83.6 ppm y en -88.7 ppm, correspondientes a especies ramificadas, se presentan con mayor intensidad en comparación con las obtenidas en el trabajo de Bravo, donde se utilizó como reactivo etilenglicol previamente secado, se asume la importancia de utilizar etilenglicol anhidro ya que favorece la formación de especies ramificadas que son las ideales para un buen proceso sol-gel, influyendo de manera positiva en su uso como consolidante en materiales pétreos.

Con respecto a la preparación de las formulaciones con quitosano, podemos mencionar que el THEOS obtenido se diluyó totalmente en agua, y al realizar la formulación se homogeneizó rápidamente, lo cual asegura una buena interacción entre el THEOS y el quitosano, siendo esto importante para el depósito de este material en superficies pétreas con diferente matriz ya sea silíceo o cálcico. Para este proyecto como se ha mencionado se empleó en placas con estuco pintado, los resultados se citarán en un segundo artículo con más detalle de este proceso de interacción (Bravo, 2021).

Con respecto a las nanopartículas de hidróxido de calcio, el espectro de FTIR obtenido (figura 5), muestra señales que corresponden a los grupos OH. La banda a 1418 cm^{-1} se relaciona a los enlaces C=O de las membranas de los cascarones de huevo. Las bandas a 1471 , 1084 , 876 y 713 cm^{-1} se atribuyen a los diferentes modos de vibración C-O de los grupos carbonatos CO_3^{2-} , lo que implica la transformación a carbonato de calcio cuando las partículas se exponen al medio ambiente. El espectro coincide con los reportados en la literatura (Samanta et al., 2015).

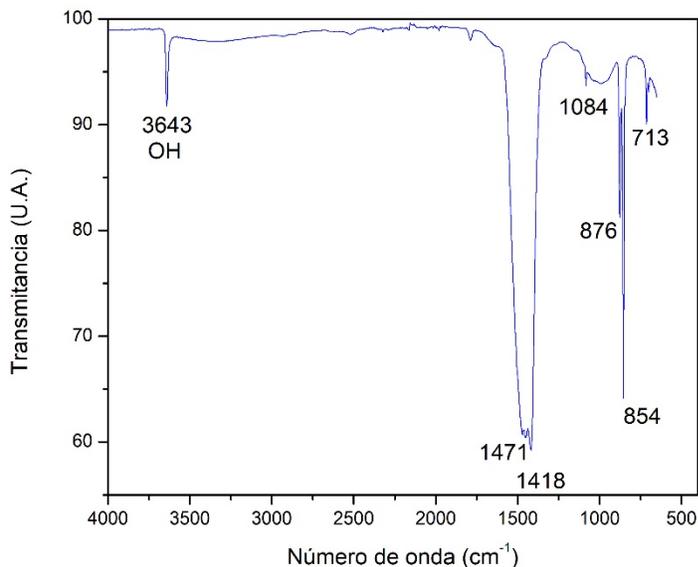


Figura 5. Espectro de FTIR de Nanopartículas de Hidróxido de Calcio. Elaboración propia 2022.

Conclusiones

Como parte de este estudio se obtuvieron dos materiales consolidantes uno a base de alcóxidos de silicio y uno proveniente de cascarón de huevo de tamaño nanométrico. Se concluye que para la síntesis de THEOS por transesterificación directa a partir de TEOS y etilenglicol anhidro, se favorecen aspectos importantes, tal como es la formación de especies ramificadas, lo cual es fundamental para un buen proceso sol-gel que garantice un correcto funcionamiento como consolidante. Otro punto importante es la reproducibilidad de la reacción y la homogeneidad del producto físicamente hablando (viscosidad, coloración y estado de agregación), así como buenos rendimientos de la reacción. Además de obtener formulaciones híbridas con otras moléculas que nos permitan aplicarlo en varios sustratos con naturaleza diferente. En cuanto a las nanopartículas de Ca (OH)₂ podemos concluir que se pudieron obtener a partir del cascaron de huevo y que al caracterizarlas se pudo observar que tienden a carbonatarse lo cual es importante ya que este tipo de material como consolidante tenga un óptimo desempeño mejorando las propiedades físicas e hídricas de los materiales que se puedan tratar con él.

Agradecimientos

A la División de Apoyo a la Investigación y Posgrado de la Universidad de Guanajuato (DAIP-Universidad de Guanajuato) por el financiamiento para realizar este trabajo de estancia. al CONACYT-México (Proyecto 284510, beca posdoctoral CVU 132061), Fondo Sectorial de Investigación para la Educación del Programa Presupuestario F003 por el financiamiento al proyecto. Al Laboratorio Nacional de Propiedades Físicoquímicas y Estructura Molecular (LACAPFEM-UG-UAA-CONACYT) por los estudios de RMN de ²⁹Si, así como al Laboratorio de Análisis Instrumental Q. Fernando de J. Amézquita López por el apoyo a la caracterización por FT-IR, al Dr. José A. Guerra Contreras por su asesoría en la interpretación del estudio por RMN y la síntesis de THEOS.

Referencias

- Barba Pingarrón, L., Villaseñor Alonso, I., & UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO. (2013). LA CAL: HISTORIA, PROPIEDADES Y USOS (1.a ed.). Luis Barba Pingarrón, Isabel Villaseñor Alonso.
- 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, Flores I. E. (2020). Alcoxilanos glicosilados-quitosano, síntesis, caracterización y su interacción con materiales silicios y calcáreos. Tesis de Maestría en Ciencias Químicas. Universidad de Guanajuato.
- Khachani et al. (2014). Non-isothermal kinetic and thermodynamic studies of the dehydroxylation process of synthetic calcium hydroxide Ca (OH)₂. *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (2) 615-62
- La Unesco y el patrimonio Mundial (2004). Basado en la obra Háblame del Patrimonio Mundial. Ediciones UNESCO. 2002. París. UNESCO Etxea, 2004.
- Samanta, A., Chanda, D. K., Das, P. S., Ghosh, J., Mukhopadhyay, A. K., & Dey, A. (2015). Synthesis of Nano Calcium Hydroxide in Aqueous Medium. *Journal of the American Ceramic Society*, 99(3), 787–795. doi:10.1111/jace.14023
- Povarova, N. V., Baranov, M. S., Kovalchuk, S. N., Semiletova, I. V., Lukyanov, K. A., & Kozhemyako, V. B. (2015). A novel water-soluble substrate for silicateins. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, 41(3), 338–339. doi:10.1134/s1068162015030073
- Zárraga Núñez R. Cervantes Jáuregui. J.A. Alvarez Gasca D.E. Reyes Zamudio V. Salazar Hernández Ma. Del C. (2006). La Investigación Científica en la Conservación de Monumentos de Canteras. *Acta Universitaria*. Vol. 16 no. 2. 38-50.