



NUEVOS PRODUCTOS PARA RESTAURACIÓN Y CONSERVACIÓN DEL PATRIMONIO CULTURAL

María J. MOSQUERA*

RESUMEN: Nuestro grupo de investigación desarrolla nuevos nanomateriales, con aplicación en la restauración y conservación del patrimonio cultural construido. Estos materiales se obtienen mediante una síntesis simple y de bajo coste, que se puede producir *in situ* sobre el propio monumento o edificio histórico. Nuestros productos son aplicables como: (1) consolidantes, (2) hidrofugantes y superhidrofugantes, (3) repelentes de manchas, (4) fotocatalizadores con propiedades auto-limpiantes. Estos productos han sido protegidos mediante cinco patentes de invención, encontrándose cuatro de ellas, actualmente, en explotación.

ABSTRACT: Our research group develops new nanomaterials, with application on restoration and conservation of cultural heritage buildings. Our products find applications as: (1) consolidants, (2) hydrophobic and superhydrophobic products, (3) stain repellent products and photocatalyst materials inducing self-cleaning properties. These products have been protected by five invention patents, being four of them under exploitation contracts.

PALABRAS CLAVE: nanomateriales, conservación, restauración, patrimonio cultural construido, consolidante, hidrofugante, auto-limpiante.

*

En caso de cita: MOSQUERA, María J., "Nuevos productos para restauración y conservación del Patrimonio Cultural" en *RIIPAC*, nº 2, 2013, páginas 153 - 172 [en línea: <http://www.eumed.net/rev/riipac>]

Profesora titular de Universidad. Investigadora Principal del grupo Nanomateriales TEP-243. Departamento de Química-Física. Facultad de Ciencias. Universidad de Cádiz. mariajesus.mosquera@uca.es

KEYWORDS: nanomaterials, protection, restauration, cultural heritage building, consolidant, hydrophobic product, self-cleaning product

SUMARIO. 1. Introducción. 1.1. Productos consolidantes e hidrofugantes en el mercado actual. 1.2. Alcoxisilanos en conservación y restauración. 2. Nuevos nanomateriales para restauración y conservación del patrimonio. 2.1. Nanomateriales consolidantes. 2.2. Nanomateriales hidrofugantes. 2.3. Nanomateriales fotoactivos con aplicación como auto-limpiantes. 2.4. Nanomateriales superhidrofugantes.

1.- Introducción

1.1.- *Productos consolidantes e hidrofugantes en el mercado actual*

El creciente deterioro, que en el último siglo, han sufrido los monumentos y edificios del Patrimonio Cultural, asociado a una mayor conciencia sobre las necesidades de conservación que existen actualmente en la sociedad, ha incrementado significativamente las intervenciones de conservación-restauración de nuestros monumentos¹. Las obras de intervención tienen como finalidad intentar devolver al edificio sus características originales y protegerlo frente a la acción de las causas de su deterioro. Tras eliminar toda materia extraña de la fachada (partículas depositadas, organismos, etc), el tratamiento consta habitualmente de dos etapas²: (1) consolidación, cuya finalidad es devolver la cohesión al material de construcción y, (2) hidrofugación, cuyo objetivo es impedir (o al menos disminuir) la entrada de agua líquida en la estructura porosa de dicho material, con lo cual, éste queda protegido frente a la mayoría de los factores de alteración que necesitan el concurso del agua para actuar. A continuación, se describen detalladamente ambas etapas de tratamiento:

CONSOLIDACIÓN. Consiste en la aplicación de un producto que, al penetrar en profundidad en el material de construcción, mejora su cohesión, sus características mecánicas y la adhesión de las capas alteradas al substrato sano. Las características que debe reunir cualquier consolidante son³:

- Incrementar la resistencia mecánica del material.

¹ Alcalde M., Villegas R. "Metodología de diagnóstico y evaluación de tratamientos para la conservación de los edificios históricos". Ed. Comares. Granada (España), 2003.

² Villegas R., Baglioni R., Sameño M. "Metodología de diagnóstico y evaluación de tratamientos para la conservación de los edificios históricos". Ed. Comares. Granada (España), 2003.

³ Wheeler G. *Alkoxysilanes and the consolidation of stone*. The Getty Conservation Institute. Los Angeles (USA), 2005.

- La alterabilidad de la roca consolidada debe ser inferior a la de la roca sin tratar.
- La profundidad de penetración es un factor clave para la evaluación de la eficacia consolidante de un tratamiento. Un producto de este tipo debe restablecer la cohesión entre la zona externa alterada y el sustrato interno sin alterar.
- Modificación de la porosidad y de la distribución de tamaño de poro. La alterabilidad de un material de construcción está muy relacionado con su contenido en agua y con las posibilidades de movimiento de ésta en su interior, función de la cantidad y tamaño de sus poros. Si un tratamiento produce una disminución de porosidad muy acusada o un aumento significativo en los microporos, la alterabilidad de la roca se verá incrementada.
- Capacidad de transferencia de humedad. Los consolidantes deben permitir el paso de vapor de agua a través de la roca para impedir la acumulación de agua y sales en determinadas zonas.
- Compatibilidad con la roca. En el aspecto químico, esto significa que no deben formarse compuestos que puedan reaccionar con los componentes de la roca o que puedan afectar a la estructura cristalina. Desde el punto de vista físico, las propiedades del material consolidado deben ser similares a las del material sin tratar, con el fin de que no se creen tensiones entre la capa tratada y el sustrato interno.
- Efecto en el aspecto. La roca no debe sufrir cambios de color o de brillo a causa de un tratamiento. Además, el aspecto superficial no debe alterarse significativamente con el paso del tiempo por efecto de los agentes ambientales, especialmente la radiación ultravioleta (UV).

Los productos utilizados hasta la fecha con fines de consolidación, han sido abundantes y de diversa naturaleza, distinguiéndose tres grupos²:

- Consolidantes inorgánicos. Sus ventajas son la gran duración e inercia frente a la radiación UV. Entre sus inconvenientes se encuentran la elevada fragilidad, baja elasticidad, posibilidad de formación de sales solubles (nocivas para el edificio) como producto secundario y la dificultad de conseguir una buena penetración. Entre ellos se encuentran: el hidróxido de calcio en forma de soluciones o suspensiones acuosas, el hidróxido de bario, silicatos alcalinos, derivados de flúor, etc.
- Consolidantes organosilícicos. Su acción consolidante se consigue mediante la formación de una estructura reticular semejante a la de la sílice.

- Consolidantes orgánicos. Tienen además de su carácter consolidante, un efecto hidrófugo, debido a su composición orgánica. De forma general, los grandes problemas de este tipo de productos son su escasa penetración, su reducida resistencia a la radiación solar y la impermeabilización del edificio en algunos casos, como el de las ceras. Entre ellos se encuentran: polímeros acrílicos, resinas epoxi, algunas ceras naturales y sintéticas, resinas de estireno poliéster, etc.

Algunos de los productos consolidantes para materiales pétreos más utilizados en la actualidad en el campo de la conservación-restauración, se muestran en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Productos consolidantes para materiales pétreos presentes en el mercado.

Nombre comercial	Fabricante	Principio activo
CALoSIL®	IBZ-Freiberg	Hidróxido cálcico coloidal
DOW CORNING® Z-6697	Dow Corning	Siloxano
ESTEL 1000	C.T.S	Siloxano
KSE 300	Remmers	Siloxano
PARALOID™ B-72	Röhm & Haas	Resina acrílica
RHODORSIL® RC 70	Rhône-Poulenc	Siloxano
SILRES® BS OH 100	Wacker Chemie AG	Siloxano
TEGOVAKON® V 100	Evonik	Siloxano

HIDROFUGACIÓN. Consiste en la aplicación de un tratamiento que impida la entrada de agua en el edificio, pero que permita el intercambio de vapor de agua con el ambiente, de tal forma que, si el agua líquida accede al interior del material de construcción por una superficie no tratada, pueda salir al exterior en forma de vapor, es decir, debe mantener la “respiración”. Este tipo de tratamiento debe utilizarse siempre que el agua sea un factor de alteración importante y debe ser complementado con medidas que impidan la entrada de agua por otros frentes². En la Figura 1.1 se incluye un esquema del comportamiento de fachadas sin tratar y otras tratadas con respecto al transporte de agua.

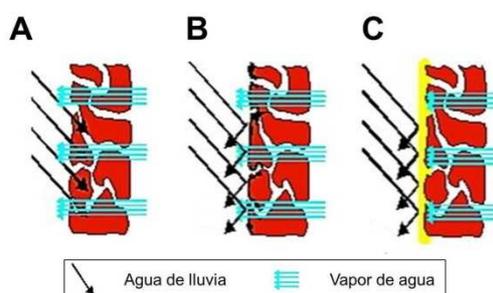


Figura 1.1. Representación de diferentes comportamientos de fachadas frente a la acción del agua. (A) Pared sin protección, (B) Pared hidrofugada en la que se forma una película superficial que reduce la entrada de agua líquida, permitiendo el intercambio de vapor de agua con el ambiente, (C) Pared impermeabilizada.

La capacidad de un tratamiento hidrofugante para impedir (o al menos disminuir) la entrada de agua líquida en un material de construcción, está condicionada por la combinación de dos propiedades: hidrofobicidad y repelencia al agua, que en la práctica, aportan información sobre la capacidad de penetración y de adhesión del agua a la superficie, respectivamente. Estas propiedades son dependientes de la química superficial y la rugosidad superficial, respectivamente. La hidrofobicidad de una superficie es evaluada mediante la determinación del valor de ángulos de contacto estático (θ_S) de microgotas de agua depositadas sobre dicha superficie. Los materiales con ángulos de contacto superior a 90° son considerados hidrófobos. Por otra parte, la diferencia entre ángulos de avance (θ_A) y retroceso (θ_R) (histéresis del ángulo de contacto) sirve para evaluar la repelencia al agua de dicha superficie. Por tanto, la repelencia al agua de una superficie puede ser cuantificada mediante la fuerza requerida para mover una gota depositada sobre la superficie, y esta fuerza, se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$F_S = \gamma_{LS} \cdot (\cos\theta_R - \cos\theta_A) \quad (\text{Ecuación 1.1})$$

donde F_S es la fuerza de deslizamiento, γ_{LV} es la tensión superficial del agua (a 25°C es $0.072 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$), θ_R es el ángulo de retroceso y, θ_A es el ángulo de avance.

Sobre superficies en las que esta fuerza presenta valores bajos, las gotas de agua se deslizan fácilmente. De esta ecuación se concluye que, una superficie será más repelente al agua cuanto menor sea la histéresis del ángulo de contacto, es decir, la capacidad de una gota de agua para moverse sobre una superficie está condicionada por la histéresis.

Además de poseer un ángulo superior a 90° , los productos hidrofugantes deben reunir las siguientes características²:

- Impermeabilidad al agua líquida.
- Permeabilidad al vapor de agua. Es un parámetro clave porque la fachada tratada debe permitir la salida de agua que ha llegado al edificio por otras vías, como aquella que ha penetrado desde el subsuelo por ascenso capilar.
- Estabilidad frente a los agentes de alteración y frente a la radiación UV.
- Reversibilidad o posibilidad de aplicación de un nuevo tratamiento.
- Buena adhesión al sustrato.

Al igual que en el caso de los consolidantes, los productos utilizados hasta ahora con fines de hidrofugación, han sido numerosos y de diversa naturaleza, distinguiéndose tres grupos:

- Hidrofugantes organosilícicos. Pertenecen al mismo grupo que los vistos como consolidantes. Son conocidos como alquilalcoxisilanos, ya que, en

este caso, los oligómeros de silicio poseen radicales alquilo que dotan al producto de propiedades hidrofugantes.

- Hidrofugantes halogenados. Los polímeros fluorados son los más empleados en la actualidad gracias a sus extremadas bajas energías superficiales.
- Hidrofugantes orgánicos. Corresponden al mismo grupo que los vistos como consolidantes orgánicos.

Algunos de los productos hidrofugantes más populares en el campo de la conservación-restauración, se muestran en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Productos hidrofugantes para materiales pétreos presentes en el mercado.

Nombre comercial	Fabricante	Principio activo
Baysilone® Agent LF	GE Bayer Silicones	Siloxano
DuPont TM Zonyl® 210	DuPont	Polímero acrílico
FUNCOSIL FC	Remmers	Siloxano
Prorectosil® 80 SK	Evonik	Siloxano
SILRES® BS 290	Wacker Chemie AG	Silanos/siloxanos
TEGOSIVIN HE 328	Evonik	Silanos/siloxanos
XS66-B0705	GE Bayer Silicones	Silanos/siloxanos

1.2.- Alcoxisilanos en conservación y restauración

En la actualidad, la mayor parte de los productos comerciales consolidantes e hidrofugantes contiene alcoxisilanos. En concreto utilizan como principios activos: metiltrimetoxisilano (MTMOS), metiltrietoxisilano (MTEOS) y tetraetoxisilano (TEOS), siendo éste último el precursor polimérico más comúnmente empleado. La influencia de los grupos R (grupos alquilo) y OR (grupos alcoxi) en algunas propiedades fundamentales del proceso sol-gel, es la causa fundamental de que la lista de alcoxisilanos empleados en el campo de la conservación de material pétreo sea tan reducida³. Para que un consolidante cumpla su función, los compuestos deben tener la capacidad de formar una red tridimensional, y por tanto, deben tener un mínimo de tres grupos reactivos. Este requisito elimina a todos los compuestos difuncionales, que forman sólo polímeros lineales. Por otro lado, algunos compuestos tri y tetrafuncionales (como por ejemplo R-SiH₃ y SiH₄) son tóxicos, volátiles y generan gas hidrógeno por hidrólisis, por lo que también son descartados. Únicamente, los alcoxisilanos tri y tetrafuncionales son poco tóxicos y volátiles (menor presión de vapor), y los subproductos de su hidrólisis son alcoholes, que no son corrosivos para las rocas. Además, tienen una baja-moderada reactividad con el agua, que puede ser una ventaja para un consolidante de roca, ya que, una reacción demasiado rápida puede limitar la profundidad de penetración del líquido en el material pétreo, al gelificar antes de que penetre lo suficiente para cumplir su función³.

Todos estos productos comerciales se aplican como soles (líquidos) y polimerizan en el interior de la estructura porosa del material de construcción, mediante un proceso sol-gel, que consta de dos reacciones principales:

- 1) Hidrólisis de los grupos etoxi para formar grupos silanol:



- 2) Condensación de los grupos silanol para generar la red polimérica de sílice. Estos grupos condensan entre sí, con otros monómeros y oligómeros de silicio presentes en el sol, y con grupos hidroxilo existentes en los silicatos:



El gel creado en los poros del material pétreo es un sistema disperso compuesto por dos fases: la red polimérica y el disolvente (localizado en el interior de los poros de dicha red). El proceso sol-gel concluye cuando el disolvente se evapora por completo de los poros de dicha red.

Las ventajas de este tipo de productos son bien conocidas³:

- Tienen una baja viscosidad que facilita su profunda penetración en los materiales pétreos.
- La humedad ambiental es suficiente para que la hidrólisis de monómeros de alcoxisilanos ocurra espontáneamente (sin ayuda de catalizadores).
- El polímero resultante es estable y forma enlaces silicio-oxígeno, de naturaleza similar a los existentes en los silicatos (los minerales más abundantes en la corteza terrestre).

A pesar de sus grandes ventajas, estos productos comerciales presentan un inconveniente: la formación de fracturas durante la etapa de secado de estos geles. Como es obvio, un material fracturado no puede ser un consolidante/hidrofugante. El mecanismo de este proceso es bien conocido y es uno de los grandes inconvenientes del método sol-gel. En la Figura 1.2 se muestra un esquema del proceso de secado en un material de este tipo.

Durante la fase de secado, la evaporación del disolvente produce la formación de una interfase cóncava del líquido encerrado en los poros del gel como consecuencia de las diferentes tensiones superficiales existentes. Esta interfase curva crea una diferencia de presión, que es cuantificada por la ecuación de Young-Laplace, que en el caso de poros cilíndricos, se expresa de la siguiente forma:

$$P_C = \frac{2 \cdot \gamma_{LV} \cdot \cos\theta}{r_p} \quad (\text{Ecuación 1.2})$$

donde P_C es la presión capilar, γ_{LV} es la tensión superficial líquido-vapor, θ es el ángulo de contacto entre el líquido y la superficie del poro y, r_p es el radio del poro.

El sistema equilibra esta diferencia de presión mediante la contracción del material. Como se ilustra en la Figura 1.2, en el caso de un gel deformable, la contracción continúa hasta que sus poros colapsan completamente. Si el gel tiene cierta rigidez, se llega a un punto en el que la contracción no puede continuar y el material se fractura⁴.



Figura 1.2. Evolución de la etapa de secado en el proceso sol-gel.

En el año 2000, nuestro grupo de investigación inició una línea de trabajo dedicada al desarrollo de nuevos nanomateriales para restauración de monumentos y edificios históricos de naturaleza pétre^{5,6}. El punto de partida se centró en el estudio de propiedades de los dos consolidantes más populares del mercado: WACKER® OH (fabricado por Wacker) y TEGOVAKON® V (suministrado por Goldschmidt). En primer lugar, se constató que estos productos comerciales originan geles que se fracturan completamente durante su etapa de secado. En la Figura 1.3 se muestra la evolución del gel obtenido a partir del consolidante comercial TEGOVAKON® V, secado en condiciones de laboratorio (60% HR y 20 °C).

La caracterización textural de estos geles puso de manifiesto que ambos consolidantes se fracturan porque generan geles densos y microporosos, que promueven, de acuerdo con la ecuación de Young-Laplace, elevadas presiones capilares durante la fase de secado^{5,6}.

⁴ Scherer G.W., *Journal of the American Ceramic Society* (1990), 73, 3.

⁵ Mosquera M.J., Pozo J., Esquivias L., Rivas T. & Silva B., *Journal of Non-Crystalline Solids* (2002), 311, 185.

⁶ Mosquera M.J., Pozo J. & Esquivias L., *Journal of Sol-Gel Science and Technology* (2003), 26, 1227.

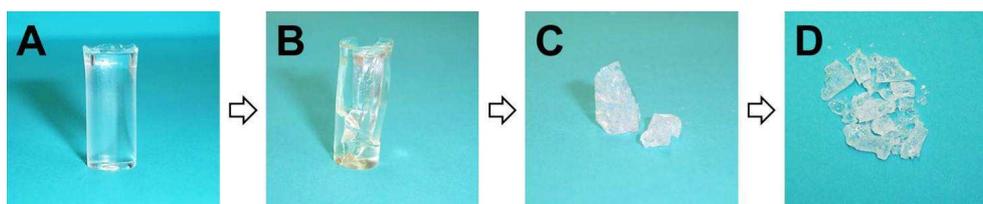


Figura 1.3. Evolución del gel obtenido a partir del consolidante comercial TEGOVAKON® V durante su secado en condiciones de laboratorio. (A) Gel húmedo monolítico, (B) Contracción y leve fractura del gel, (C) Gel fracturado, (D) Xerogel pulverizado.

La Figura 1.4 muestra una imagen de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) tomada en nuestro laboratorio, correspondiente a la superficie del material pétreo empleado en la catedral de Sevilla (calcarenita de San Cristóbal), consolidada con TEGOVAKON® V. En ella se aprecian claramente las numerosas fracturas del gel^{5,6}.

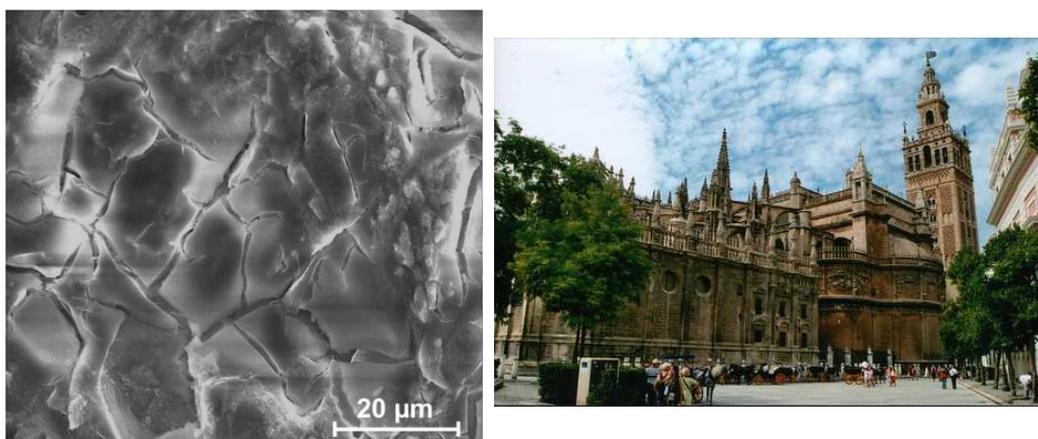


Figura 1.4. Imagen de la superficie de calcarenita, tratada con TEGOVAKON® V, obtenida a 3500x mediante Microscopía Electrónica de Barrido (izda). Catedral de Sevilla construida con la citada calcarenita (dcha).

2.- Nuevos nanomateriales para restauración y conservación del Patrimonio

2.1.- Nanomateriales Consolidantes

De acuerdo con lo descrito en párrafos precedentes, el punto de partida para el desarrollo de nuevos productos fue eliminar la fractura del material durante su etapa de secado. Para ello, y de acuerdo con la ecuación de Young-Laplace (ecuación 1.1.) se trató de incrementar el tamaño de poro del gel con objeto de reducir la presión capilar responsable de la fractura del material. El proceso de síntesis desarrollado en nuestro grupo de investigación se inspiró en la síntesis de tamices moleculares. Esta ruta, descubierta en los años noventa por investigadores de Mobile Corporation, permite obtener nanomateriales con tamaño de poro uniforme, y en la actualidad tiene aplicación en campos tan

diferentes como electrónica, catálisis o medicina⁷. En la Figura 2.1 se muestra un esquema en el que se representa la obtención de geles tipo tamiz molecular. En primer lugar, se mezcla un precursor polimérico y un tensioactivo en una concentración superior a su concentración micelar crítica (cmc), formándose micelas en el sol de partida que dan origen a un cristal líquido (Figura 2.1A). La polimerización ocurre de forma espontánea alrededor de las micelas (Figura 2.1B). Finalmente, tras la polimerización, el tensioactivo es eliminado por calcinación o extracción con disolventes (Figura 2.1C), obteniéndose un nanomaterial en el que el tensioactivo ha actuado como plantilla de sus poros. Estos geles se caracterizan por tener una distribución ordenada de poros con tamaño uniforme (que corresponden a las micelas eliminadas).

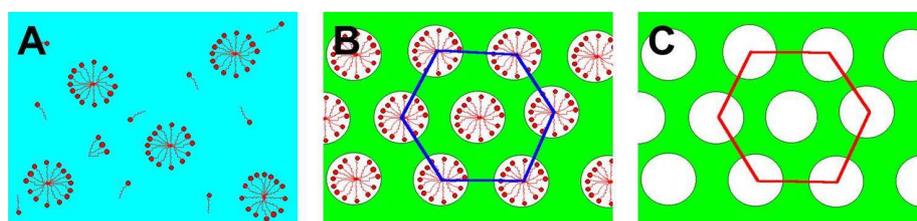


Figura 2.1. Esquema de la síntesis de nanomateriales tipo tamiz molecular. (A) Formación de micelas de tensioactivo en el sol, (B) Gelificación en torno a los agregados micelares, (C) Eliminación del tensioactivo dando lugar a un nanomaterial con poros ordenados de tamaño uniforme.

En esta síntesis, los tensioactivos empleados habitualmente son de naturaleza iónica (concretamente, catiónica), por lo que se producen fuertes interacciones de naturaleza electrostática entre la sílice y el tensioactivo. Por esta razón, el tensioactivo tiene que ser eliminado mediante calcinación o extracción del disolvente. Desafortunadamente, esta síntesis no se puede utilizar en el caso de los consolidantes de materiales de construcción porque estos productos deben ser aplicados como sol y deben polimerizar *in situ* en los poros de las rocas alteradas que componen el edificio. En estas condiciones, no es posible aplicar ningún procedimiento de eliminación del tensioactivo.

Por esta razón nuestro grupo de investigación modificó este proceso de síntesis, empleando un tensioactivo no iónico (n-octilamina) como plantilla de los poros. En disolventes polares como el agua, la n-octilamina, al estar formada por una cabeza polar ($-NH_2$) y una cola hidrocarbonada no polar, forma micelas en las que los grupos hidrofóbicos se sitúan hacia el interior, evitando el contacto con las moléculas de agua, mientras los grupos hidrofílicos ($-NH_2$) se mantienen en contacto con el disolvente. Las micelas de n-octilamina actúan como plantilla, de tal forma que los grupos silanol (formados a partir de la reacción de hidrólisis de grupos etoxi del TEOS) interaccionan con las

⁷ Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J. & Vartuli J.C., *Nature* (1992), 359, 710.

cabezas polares de las micelas mediante puentes de hidrógeno (más débiles que las interacciones electrostáticas). Por esta razón, la eliminación del disolvente puede ocurrir por simple secado al aire, como Prado y col. demostraron previamente⁸. En la Figura 2.2 se muestra un esquema del procedimiento de síntesis para la obtención de materiales mesoestructurados de sílice tipo tamiz molecular, utilizando como plantilla un tensioactivo no iónico (n-octilamina).

El producto obtenido fue un gel monolítico libre de fractura, mientras que el consolidante comercial TEGOVAKON® V 100 (suministrado por Goldschmidt-Degussa) se encontró totalmente fracturado después de ser secado en las mismas condiciones de laboratorio (ver Fig. 2.3).

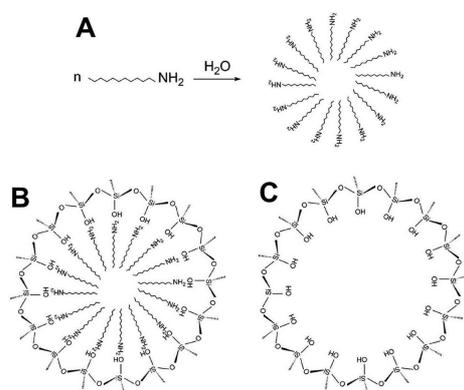


Figura 2.2. Esquema del procedimiento de síntesis de materiales mesoestructurados tipo tamiz molecular, utilizando un tensioactivo no iónico como plantilla. (A) Formación de una micela esférica de tensioactivo, (B) Disposición de los grupos silanol (TEOS+agua) con el tensioactivo actuando como plantilla, (C) Eliminación del tensioactivo.



Figura 2.3. Fotografías de los geles obtenidos en nuestro laboratorio: (A) A partir del consolidante comercial TEGOVAKON® V100, (B) A partir del producto sintetizado en nuestro laboratorio.

Este proceso de síntesis fue publicado⁹ y dio origen a una patente de invención¹⁰, actualmente en explotación por parte de la empresa multinacional de piedra natural Tino Stone S.A.

⁸ Prado A.G.S. & Airoidi C., *Journal of Materials Chemistry* (2002), 12, 3823.

⁹ Mosquera M.J., de Los Santos D.M., Montes A. & Valdez-Castro L., *Langmuir* (2008), 24, 2772.

La eficacia como consolidante de este producto, desarrollado en nuestro laboratorio, ha sido evaluada sobre rocas monumentales de diferente naturaleza (granitos, areniscas, etc)¹¹. Los resultados han puesto de manifiesto su efectividad como consolidante y la durabilidad del tratamiento. En la Figura 2.4 se muestra una imagen capturada mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) correspondiente a la superficie de una probeta de calcarenita de San Cristóbal (material empleado en la construcción de la catedral de Sevilla), en la que se aprecia perfectamente, la formación de una capa de gel sobre los granos de cuarzo, con presencia de numerosos puentes de gel que cohesionan dichos granos.

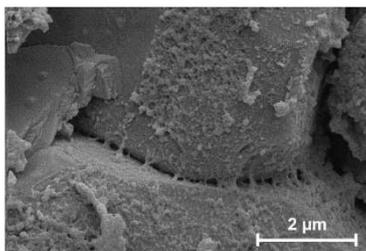


Figura 2.4. Imagen de una muestra superficial de calcarenita de San Cristóbal tratada con producto UCA, obtenida a 33500x mediante Microscopía Electrónica de Barrido.

En la Figura 2.5, se muestran imágenes de la colegiata románica de Santa María del Campo en La Coruña, recientemente restaurada. En esta intervención se empleó un consolidante diseñado por nuestro grupo.

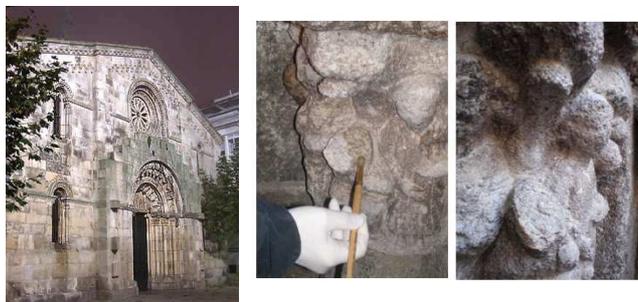


Figura 2.5.- Colegiata de Santa María del Campo (izda). Detalle de la aplicación del producto consolidante UCA en su fachada (dcha).

2.2.- Nanomateriales Hidrofugantes

Una vez conseguido un producto consolidante libre de fracturas, nuestro grupo comenzó a investigar la posibilidad de dotar a dicho nanomaterial de propiedades hidrofugantes. Teniendo en cuenta que el agua es el principal

¹⁰ Mosquera M.J., Montes A. & de Los Santos D.M. *Procedimiento para consolidar rocas y otros materiales de construcción*. Fecha de prioridad: 30/07/2005. Fecha de concesión: 16/12/2008. Oficina española de patentes y marcas. Patente Europea: EP06807842,7. Patente en EE.UU.: US 11/997,356. Licencia de explotación: Tino Stone Group S.A.

¹¹ Mosquera M.J., de Los Santos D.M. & Rivas T., *Langmuir* (2010), 26, 6737.

vehículo de penetración de los agentes de alteración en los materiales pétreos (sales solubles, microorganismos, etc), la obtención de un producto que permita conseguir dos efectos (consolidación e hidrofugación) mediante una única aplicación presenta un gran interés en el campo de la conservación-restauración. Para ello, nuestra propuesta fue añadir un organosiloxano (polidimetilsiloxano con grupos OH terminales, PDMS) a un sol de TEOS en presencia de un tensioactivo no iónico (n-octilamina), obteniendo un gel híbrido orgánico-inorgánico por co-condensación de TEOS y PDMS.

Las propiedades de los materiales híbridos orgánico-inorgánico, denominados CERAMERS (“ceramics polymers”) por Wilkes y col.¹² y ORMOSILS (“organically modified silicates”) por Schmidt y col.¹³ han sido exhaustivamente investigadas por sus interesantes propiedades ópticas, eléctricas y mecánicas. Respecto a sus propiedades mecánicas, Mackenzie y col.^{14,15} demostraron que estos materiales híbridos presentan una elevada elasticidad. Wendler y col.¹⁶ fueron los primeros en ensayar un ormosil como consolidante, obteniendo una significativa reducción en la fractura del gel debido a las propiedades elásticas del PDMS. A finales de los años noventa, este tipo de productos fue comercializado por Remmers®.

La adición de PDMS al TEOS por parte de nuestro *grupo de investigación*, presentaba dos objetivos:

- Dotar de elasticidad al nanomaterial con el objetivo de evitar su fractura.
- Diseñar un nanomaterial con propiedades hidrófobas debido al efecto generado por los grupos metilo integrados en la red de sílice, que reducen la energía superficial en la interfase de contacto.

De esta forma, se puede conseguir, mediante un único producto y una única aplicación, dos efectos sobre la roca tratada: consolidación e hidrofugación. La gran innovación de esta propuesta fue la adición del tensioactivo al sol de partida, que es capaz de actuar como plantilla de los poros del material. Por tanto, los nuevos nanomateriales presentan un único y controlado tamaño de poro (por acción del tensioactivo) y además, poseen las propiedades específicas de un ormosil¹⁷.

¹² Wilkes G.L., Orlor B. & Huang H., *Polymer Preprints of the American Chemical Society* (1985), 26, 300.

¹³ Schmidt H., *Journal of Non-Crystalline Solids* (1985), 73, 681.

¹⁴ Mackenzie J.D. & Hu Y., *Journal of Materials Science* (1992), 27, 4415.

¹⁵ Mackenzie J.D., Chung Y.J. & Hu Y., *Journal of Non-Crystalline Solids* (1992), 147&148, 271.

¹⁶ Wendler E., Klemm D.D. & Sneath R. *Proceedings of the 5th International Conference on Durability of Building Materials and Components. Brighton (UK), 1991.*

¹⁷ Mosquera M.J., de los Santos D.M., Rivas T., Sanmartin P. & Silva B., *Journal of Nano Research* (2009), 8, 1.

Los resultados obtenidos en nuestro laboratorio, que fueron publicados^{18,19} y patentados²⁰, confirmaron la formación de un nanomaterial híbrido orgánico-inorgánico con una distribución de poro uniforme. Además, el producto híbrido orgánico-inorgánico sintetizado en nuestro laboratorio, mostró una elevada hidrofobicidad con valores de ángulos de contacto excepcionalmente altos ($\theta_S=141\pm 2^\circ$, $\theta_A=146\pm 2^\circ$ y $\theta_R=137\pm 3^\circ$) y valores muy bajos de histéresis de 9° . Considerando que, la presencia de un componente orgánico (efecto químico) no permite incrementar el ángulo de contacto más de 120° , suponemos que los elevados valores obtenidos son causados por el incremento de rugosidad que produce el nanomaterial sobre la roca, combinado con el efecto químico. En la Figura 2.6 se muestran fotografías de microgotas de agua depositadas sobre una película del nanomaterial híbrido orgánico-inorgánico, formada tras su gelificación y secado sobre un portaobjetos de vidrio.

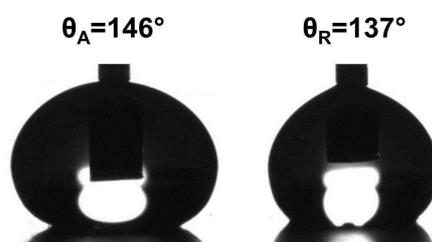


Figura 2.6. Ángulo de avance (θ_A) y ángulo de retroceso (θ_R) de microgotas de agua depositadas sobre películas de un nanomaterial híbrido orgánico-inorgánico desarrollado en nuestro laboratorio.

Todos estos nanomateriales desarrollados por nuestro *grupo de investigación* a lo largo de una década, demostraron su eficacia consolidante e hidrofugante en materiales pétreos silíceos y calcáreos. El único inconveniente de estos productos es la presencia de etanol en la formulación, por lo que pueden generar cierto nivel de toxicidad en los ambientes de intervención. Por esta razón, el siguiente paso en nuestra actividad investigadora se centró en modificar el proceso de síntesis de los nanomateriales consolidantes e hidrofugantes, eliminando cualquier disolvente orgánico de dicha síntesis. El gran reto de esta investigación era conseguir este propósito manteniendo la gran ventaja de los nanomateriales desarrollados previamente por nuestro grupo de investigación respecto a los productos comerciales actuales, es decir, que durante la etapa de secado de los geles no se produzcan fracturas. Finalmente, es importante resaltar que estos productos presentan significativas

¹⁸ Mosquera M.J., de los Santos D.M., Valdez-Castro L. & Esquivias L., *Journal of Non-Crystalline Solids* (2008), 354, 645.

¹⁹ Mosquera, M.J., de los Santos, D.M., T. Rivas, *Langmuir* (2010) 26, 9, 6737

²⁰ Mosquera M.J., de Los Santos D.M. Procedimiento para hidrofugar y consolidar rocas y otros materiales de construcción. Patente española N° ES2319715. Fecha de prioridad: 08/11/2007. Fecha de Concesión: Extensión Europea: N° WO2009060104. N° Solicitud: P200702976/6. Licencia de explotación: Tino Stone Group S.A.

innovaciones con respecto a las patentes anteriores de nuestro grupo investigador.

En concreto, se obtuvieron dos nuevos productos: un material especificante desarrollado para consolidar/hidrofugar rocas carbonatadas²¹ y un segundo producto con aplicación en todo tipo de sustratos²². Ambos desarrollos generaron las correspondientes patentes de invención^{23,24}, dando origen a dos contratos de explotación con la empresa de piedra artificial Silicalia S.L. La novedad de estas patentes con respecto a las previas es haber logrado preparar un producto que no contiene ningún disolvente orgánico (VOC) en su composición, evitando por tanto la contaminación ambiental que produce la evaporación de estos compuestos durante la fase de aplicación en el edificio pétreo y consiguiendo, además, un porcentaje de material seca sobre la roca muy superior al obtenido con las patentes anteriores.

Finalmente, mencionar que estos productos presentaron eficacia anti-manchas y anti-grafiti. Con objeto de confirmar estas propiedades, losetas de roca tratada y sin tratar se mancharon con los siguientes líquidos: refresco de cola, vinagre, vino tinto, aceite de oliva y café. Además para evaluar la eficacia anti-grafiti, se pintó sobre las mismas superficies pétreas, utilizando un rotulador Edding 1200 con tinta de color verde. El pintado se efectuó en un área similar a la que poseen las manchas obtenidas mediante agentes líquidos. La limpieza se realizó, con agua y jabón, en tres intervalos de tiempo diferentes después de la aplicación: 5 minutos, 60 minutos y 24 horas. La resistencia al manchado de los productos se evaluó mediante medida del cambio de color experimentado por la superficie pétreo manchada y sometida a limpieza.

La Figura 2.7 muestra, como ejemplo, las fotografías de superficies roca sin tratar y de superficie pétreo tratada con un producto sintetizado en nuestro laboratorio, después del manchado y limpieza a los diferentes tiempos establecidos en este estudio. Respecto a los resultados obtenidos, es importante recordar que son productos hidrofugantes, y por esta razón, resultan más eficaces cuando los agentes de manchado presentan base acuosa (cola, vinagre, vino y café). Además, mencionar que en las manchas de naturaleza acuosa, es posible establecer una relación directa entre histéresis de ángulos avance/retroceso de los productos y resistencia al manchado de la superficie tratada. Los resultados obtenidos en este estudio confirman plenamente esta

²¹ Illescas, J.F., Mosquera, M.J. *The Journal of Physical Chemistry C* (2011), 115, 14624.

²² Illescas, J.F., Mosquera, M.J. *ACS Applied Materials & Interfaces* (2012), 4, 4259.

²³ Mosquera M.J., Illescas, J.F. Producto consolidante, hidrofugante y repelente de manchas para rocas carbonatadas y otros materiales de construcción. Patente española N° solicitud P201100339. Fecha de prioridad: 21/03/2011. Extensión Europea. Acuerdo licencia de explotación: Silicalia S.L.

²⁴ Mosquera M.J., Illescas, J.F., Facio, D.S. Producto para protección y restauración de rocas y otros materiales de construcción. Patente española N° solicitud P201200152. Fecha de prioridad: 16/02/2012. Extensión Europea. Acuerdo licencia de explotación: Silicalia S.L.

hipótesis, obteniéndose mayor eficacia frente a todos los agentes de manchado acuosos en la superficie de roca tratada con el producto que presenta menor histéresis y en consecuencia, menor fuerza de deslizamiento. En la superficie de roca tratada con este producto se obtienen cambios de color no perceptibles al ojo humano para todos los agentes de manchado utilizados y menor tiempo de manchado (5 minutos). Para tiempos más prolongados (1 y 24 horas), los valores son también inferiores a 3, excepto para las manchas de café y vino tinto.

En lo que concierne a las superficies pintadas con el rotulador, la reducción experimentada por el sustrato pétreo tratado podría asociarse a la disminución de porosidad de la roca después de la aplicación del producto, que impediría la difusión de la tinta de rotulador por los poros de la roca.

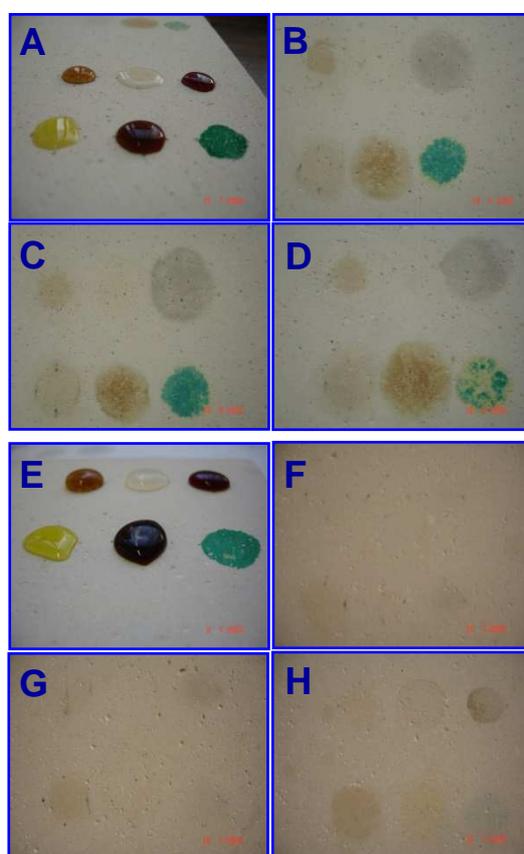


Figura 2.7.- Fotografías de manchas en la superficie de roca sin tratar: (A) sin limpiar y limpieza realizada: (B) 5 minutos después del manchado, (C) 60 minutos después del manchado, (D) 24 h después del manchado. Roca tratada con productos UCA: (E) sin limpiar y limpieza realizada (F) 5 minutos después del manchado, (G) 60 minutos después del manchado, (H) 24 h después del manchado.

2.3.- *Nanomateriales fotoactivos con aplicación como auto-limpiantes*

En la actualidad, la elevada contaminación ambiental que sufren nuestras ciudades está originando un gran impacto en la estética de los monumentos y edificios históricos. Por esta razón, presenta gran interés desarrollar productos

capaces de eliminar los contaminantes depositados sobre las fachadas de los edificios.

Los materiales fotocatalíticos, activados por la luz solar, pueden degradar la materia orgánica depositada en dichas fachadas. El dióxido de titanio (TiO_2) es, probablemente, el más eficiente fotocatalizador que se conoce. Además, posee elevada estabilidad y un reducido coste. La fotoactividad del TiO_2 es consecuencia del solapamiento que existe entre sus orbitales atómicos, que se extiende por toda la red, resultando en una configuración de estados deslocalizados, próximos entre sí. En esta situación, cuando TiO_2 es irradiado con fotones de mayor energía que su ancho de banda, se promueven electrones desde la banda de valencia hasta la de conducción, generándose pares de electrón-hueco en el óxido, capaces de originar un proceso de oxidación-reducción que produce la degradación de la materia orgánica.

En nuestro grupo investigador hemos desarrollado nanomateriales $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, mediante un proceso que consiste en mezclar oligómeros de etoxisilano con nanopartículas de titanio en presencia de un surfactante no iónico (n-octilamina)²⁵. Este desarrollo fue, recientemente, objeto de una patente de invención²⁶. Los materiales sintetizados tienen aplicación en la conservación de monumentos porque se pueden utilizar, directamente, sobre el propio edificio mediante un proceso simple y de bajo coste. Estos nanomateriales no se fracturan y se adhieren eficazmente al sustrato pétreo, dotándolo de propiedades auto-limpiantes. Adicionalmente, pueden incrementar la resistencia mecánica de las rocas tratadas y su durabilidad frente al deterioro originado por cristalización de sales solubles²⁷. En la Figura 2.8, se puede apreciar el cambio de color que experimenta una probeta de roca carbonata después de mancharse con azul y metileno y ser expuesta a radiación UV. En el caso de la probeta tratada con el fotocatalizador desarrollado en nuestro laboratorio, después de la exposición a radiación UV, la muestra ha recuperado su color blanco. Además, se incluyen imágenes de ambas muestras después de ser sometidas a un ensayo de cristalización por sales. La roca sin tratar se encuentra completamente pulverizada, mientras la muestra tratada permanece inalterable.

La aplicación de técnicas de caracterización estructural nos ha permitido concluir que la textura de los nanocomposites sintetizados es un parámetro clave para controlar la actividad fotocatalítica. En concreto, hemos demostrado que la n-octilamina crea una estructura mesoporosa de SiO_2 en la que se integran las partículas de TiO_2 . También, hemos constatado que TiO_2 y SiO_2

²⁵ Pinho, L. & Mosquera, M.J. *The Journal of Physical Chemistry C* (2011), 115, 22851

²⁶ Mosquera M.J. & Pinho, L. Producto auto-limpiante y consolidante para rocas y otros materiales de construcción Patente española con extensión europea N° solicitud P201100741. Fecha de prioridad: 24/06/2011. Acuerdo licencia de explotación: Silicalia S.L.

²⁷ Pinho L., Elhaddad, F., Facio, D. & Mosquera, M.J. *Applied Surface Science* (2013), 275, 389.

forman dominios separados en la estructura del nanocomposite. Finalmente, demostramos que la formación de una estructura mesoporosa incrementa la actividad del material porque facilita la accesibilidad de los contaminantes a los centros fotoactivos²⁸. En la Figura 2.9 se incluye una imagen tridimensional del material, obtenida mediante tomografía electrónica. El producto está compuesto de nanopartículas de sílice (SiO_2) de tamaño uniforme, creadas por un mecanismo de agregación, debido al efecto de la n-octilamina. Las partículas de TiO_2 son integradas, como dominios independientes, en la matriz de sílice.

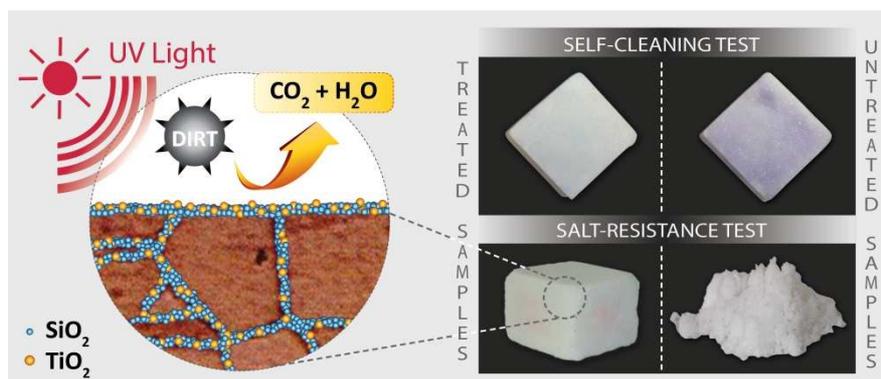


Figura 2.8.- Esquema del proceso fotocatalítico que ocurre sobre un material de construcción tratado (izda); imágenes de rocas carbonatadas sin tratar y tratadas con el producto fotoactivo desarrollado en nuestro laboratorio, después de ser sometidas a ensayos de auto-limpieza y cristalización de sales (dcha).

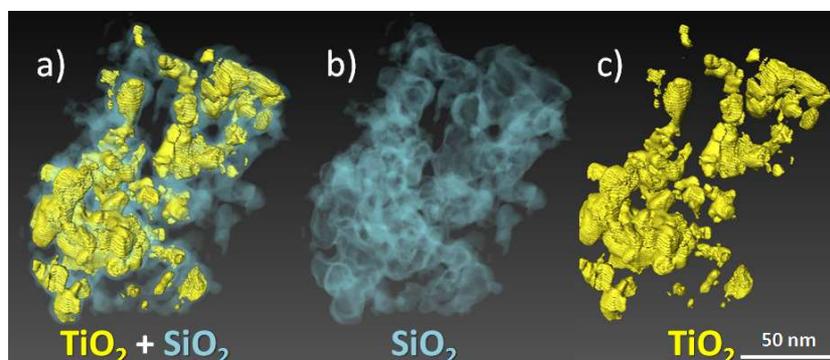


Figure 2.9. 3D reconstrucción de una serie de tomografías correspondientes al nanomaterial fotoactivo obtenido en nuestro laboratorio. Los dominios independientes de SiO_2 y TiO_2 son claramente visibles.

La eficacia sobre sustratos pétreos de los materiales fotocatalíticos objeto de estudio fue optimizada mediante la modificación de dos variables: el contenido en TiO_2 y su tamaño de partícula. Los resultados obtenidos nos han permitido concluir que un contenido en TiO_2 en torno a un 4% w/v mejora significativamente su eficacia porque facilita el acceso a los centros fotoactivos.

²⁸ Pinho, L., Hernández-Garrido, C., Calvino, J.J., Mosquera, M.J. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15 (2013), 15, 2800.

Un contenido en TiO₂ más elevado (10% w/v) reduce la actividad fotocatalítica porque disminuye, significativamente, el volumen poroso y en consecuencia la accesibilidad a dichos centros. Con relación al tamaño de partícula, demostramos que las partículas con mayor tamaño incrementan significativamente la fotoactividad.

2.4.- Nanomateriales Superhidrofugantes

De acuerdo con la literatura científica²⁹, se define superhidrofugante como un producto en el que una gota de agua sobre su superficie forma un ángulo de contacto estático superior a 140° y además, la diferencia entre el valor del ángulo de avance y retroceso es inferior a 10°. Estas superficies poseen propiedades hidrofóbicas (evitan que el agua penetre en su estructura) y además, son repelentes (las gotas de agua ruedan sobre dicha superficie sin dejar rastro). En los últimos años, estos materiales han adquirido gran popularidad como consecuencia de sus múltiples aplicaciones, como: antiadherentes, productos repelentes aguay superficies antimancha, entre otros.

Con objeto de dotar a los materiales desarrollados en nuestro laboratorio de propiedades superhidrofugantes, se añadió al sol, que contiene el oligómero de silicio y al componente orgánico PDMS, partículas de sílice coloidal de diámetro igual o superior a 40 nm. El aumento de rugosidad superficial que provoca el coloide dota a diversos materiales pétreos evaluados de propiedades superhidrofugantes. Los resultados obtenidos correspondientes a este desarrollo han dado origen a una publicación³⁰ y una patente de invención²⁴.

La efectividad hidrofugante de este producto se evaluó mediante medida de ángulos de contacto estáticos y ángulos dinámicos de avance y retroceso. En concreto, el producto fue aplicado en un material pétreo con elevado carácter hidrófilo. Después de aplicación del producto, el sustrato pétreo mostró un elevado valor de sus ángulos de contacto, como consecuencia de la presencia de PDMS integrado en la red de silicio. Este componente orgánico reduce la energía superficial del material, convirtiéndolo en hidrófobo. En la literatura aparecen diferentes ejemplos de un comportamiento similar en geles híbridos que contienen PDMS³¹. En el caso de la roca tratada con el material que contiene partículas de silicio, los valores de los ángulos fueron superiores a los obtenidos para el producto sin partículas porque las partículas integradas en el gel incrementan la rugosidad superficial de la roca. Como se evidencia en numerosos trabajos previos³², la combinación de rugosidad y reducción de energía superficial producen superficies con elevados ángulos de contacto en

²⁹ Gao, L. & McCarthy, T.J, *Langmuir* (2009), 25, 14105.

³⁰ Facio, D.S., Mosquera, M.J. *ACS Applied Materials and Interfaces* (2013), 5, 7517

³¹ Wu, Y.L y col. *Applied Surface Science* (2008), 254, 6952.

³² McCarthy TJ y col. *Langmuir* (1999) 15, 3395.

torno a 150° , definiéndose este tipo de materiales como superhidrofugantes. Además, esta combinación reduce diferencias entre ángulo de contacto de avance y retroceso, parámetro que controla el movimiento de la gota y en consecuencia el fenómeno de repelencia. Para nuestros productos se observa claramente que la adición de partículas coloidales al sol de partida origina un aumento en el valor de ángulos de contacto estáticos y dinámicos obtenidos y también una reducción en la histéresis.

Con objeto de evaluar el efecto de la rugosidad sobre los ángulos obtenidos, se caracterizó la rugosidad superficial de los sustratos pétreos tratados con los productos UCA utilizando un Microscopio de Fuerza Atómica (AFM), Además, se visualizaron estas superficies pétreas mediante el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM). En la Figura 2.10 se muestran las imágenes de AFM y de SEM obtenidas para una superficie de roca sin tratar y otra tratada con el producto superhidrofugante. En dichas imágenes apreciamos claras diferencias entre la morfología de las dos superficies estudiadas. Se observa, claramente, que la adición de partículas coloidales de 50 nm al sol crea, sobre la superficie pétreo, un material formado por partículas de tamaño uniforme con distancias interparticulares homogéneas (en torno a 100 nm).

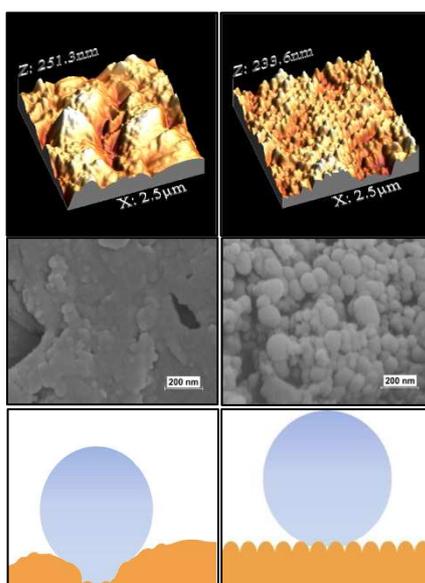


Figura 2.10.- Imágenes obtenidas mediante AFM (fila 1) y SEM (fila 2) de la superficie de roca sin tratar (columna izda) y tratada (columna dcha). En la Fila inferior se muestran modelos de la morfología superficial de las rocas, mostrándose su interacción con el agua, obtenidos a partir de las correspondientes imágenes.

En la Figura 2.10 se muestra un esquema del posible comportamiento de una gota de agua sobre esta superficie; la gota se mantiene sobre los picos rugosos, incrementándose el valor del ángulo de contacto y favoreciendo su movilidad (reducida histéresis). En el caso de la superficie sin tratar, el agua penetra en los valles de rugosidad reduciendo el valor del ángulo de contacto y dificultando el movimiento de la gota (aumento de histéresis).