



**CCADET**

CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO  
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

# **Informe Técnico**

## **Consolidación en mezclas de mineral andesita con TEOS hidrolizado**

---

### **Autores**

**José Ocotlán Flores Flores**

**María Esther Mata Zamora**

**José Manuel Saniger Blesa**

### **Fecha**

**septiembre 2016**

### **Tipo de Proyecto**

**Investigación Aplicada**

**CCADET**

**Financiamiento interno**

## **Título: Consolidación en mezclas de mineral andesita con TEOS hidrolizado**

**Autores:** José Ocotlán Flores Flores, María Esther Mata Zamora, José Manuel Saniger Blesa

**Afiliación** CCADET-UNAM

### **Resumen**

La escultura de Tláloc de Coatlinchán, quinto monolito más grande del mundo, construido de roca andesita, cumplió 50 años de estar ubicado sobre la Avenida Reforma 2014. Por este motivo, se está desarrollando un proyecto de restauración en conjunto con el Laboratorio de Conservación del Museo Nacional de Antropología (MNA) con el objetivo, de impactar y reducir el efecto de los diferentes factores que son causa del deterioro de la escultura. En éste informe, se presenta la metodología de fabricación de una pasta formada por mineral andesita consolidada con tetraetoxisilano (TEOS) hidrolizado en medio ácido, la cual, sirve para consolidar materiales pétreos con posibilidades de utilizarse en la restauración de Tláloc u otros(as) esculturas o estructuras pétreas. Los resultados, muestran que una combinación de andesita molida tamizada con diferentes tamaños de partícula, la cantidad de TEOS hidrolizado con variaciones molares controladas y su grado de condensación, afectan el aspecto físico de la consolidación.

## **Índice**

|                                              |           |
|----------------------------------------------|-----------|
| <b>Resumen</b>                               | <b>1</b>  |
| <b>Nomenclatura</b>                          | <b>3</b>  |
| <b>Introducción</b>                          | <b>4</b>  |
| <b>Capítulo 1. Consolidación de andesita</b> |           |
| 1.1 Hidrólisis del TEOS                      | 6         |
| 1.2 Condensación de TEOS                     | 8         |
| 1.3 Reacciones del consolidante              | 9         |
| <b>Capítulo 2. Metodología experimental</b>  | <b>11</b> |
| 2.1 Procedimiento experimental               | 11        |
| 2.2 Preparación de muestras                  | 11        |
| <b>Capítulo 3. Resultados y discusión</b>    | <b>13</b> |
| <b>Conclusiones</b>                          | <b>21</b> |
| <b>Referencias Bibliográfica</b>             | <b>21</b> |
| <b>Agradecimientos</b>                       | <b>22</b> |

## Nomenclatura

|                        |                                              |
|------------------------|----------------------------------------------|
| <b>TEOS</b>            | Tetraetóxido de silicio                      |
| <b>MNA</b>             | Museo Nacional de Antropología               |
| <b>Andesita</b>        | Roca ígnea volcánica                         |
| <b>R<sup>+</sup></b>   | Grupo etilo                                  |
| <b>H<sup>+</sup></b>   | protón                                       |
| <b>SiO<sub>2</sub></b> | Óxido de silicio                             |
| <b>TEOS-72 horas</b>   | TEOS hidrolizado y pre-polimerizado 72 horas |
| <b>TEOS-48 horas</b>   | TEOS hidrolizado y pre-polimerizado 48 horas |

## Introducción

La escultura de Tláloc de Coatlinchán, quinto monolito más grande del mundo, proviene de Santa Clara, en la comunidad de Coatlinchán, en el Estado de México. En septiembre del 2014, este monolito, cumplió 50 años de estar ubicado sobre la Avenida Reforma. Por este motivo, se está desarrollando un proyecto de restauración en conjunto con el Laboratorio de Conservación del Museo Nacional de Antropología (MNA) con el objetivo, de impactar y reducir el efecto de los diferentes factores que son causa del deterioro de la escultura.

La escultura, está conformada por roca andesita (roca ígnea volcánica que tras el basalto es la más común en la Tierra) cuyo mineral, está compuesto aproximadamente de 60% en masa de  $\text{SiO}_2$ , siendo el resto otros óxidos como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  y  $\text{FeO}$  entre otros. Parte del proyecto de restauración del monolito por parte del MNA, consistió en la toma de muestras de andesita de Santa Clara, que son muestras de composición química muy similares a la de la escultura, las cuales, fueron utilizadas para realizar pruebas de consolidación en el laboratorio de Materiales y Nanotecnología del CCADET.

Dentro de los factores que causan deterioro a la escultura, se puede mencionar el agua que está en contacto con el monolito, la cual, proviene de dos fuentes muy distintas: agua municipal y agua de lluvia. El agua municipal, rica en iones cloruro, atribuido a su proceso de purificación, es el agua de la fuente donde se encuentra sentada la estructura de Tláloc, también conocida como espejo de agua, Figura 1. Esta agua, asciende por capilaridad a la estructura del monolito afectando su estabilidad química y por consiguiente deteriorando a la pieza arqueológica. En la actualidad, este problema se solucionó haciendo una remodelación de la fuente, bajando el nivel de agua evitando así el contacto con la base del monolito, pero el problema inicial permaneció por casi 50 años. Por otro lado, el agua encharcada en la cavidad de la cabeza del monolito, proveniente del agua de lluvia, ácida por naturaleza, adicionada con el excremento de las aves que es rica en nitratos. Por su localización provoca, filtraciones por gravedad a través del cuerpo de roca, Figuras 2 y 3. Lo anterior, produce lixiviaciones (eliminación de los iones naturales de los minerales de andesita) afectando la estabilidad química del material con su consecuente deterioro. Las filtraciones, Figuras 4 y 5, se observan externamente como escurrimientos, pero internamente pueden conducir a la formación de fisuras en la estructura de la pieza o incrementar las dimensiones de las ya existentes.



Figura 1. Espejo de agua



Figura 2. Cavity of the head.



Figura 3. Filtraciones por capilaridad



Filtraciones a través del monolito provenientes de la tina situada en la cabeza y presencia de crecimiento de musgo y líquenes.



*Figuras 4 y 5 Filtraciones y escurrimientos en el monolito.*

El objetivo del presente trabajo, es realizar pruebas de consolidación del mineral andesita con diferentes tamaños de granulometría con un líquido consolidante a base tetraetóxido de silicio (TEOS) hidrolizado en medio ácido. Para este fin, se preparan tres mezclas del mineral andesita en polvo con tres diferentes proporciones de grano grueso (0.25 mm), medio (0.17 mm) y fino (0.09 mm). Se varían los parámetros de proporción de TEOS hidrolizado y tiempo de condensación.

# Capítulo 1. Consolidación de andesita

## 1.1 Hidrólisis del TEOS

A continuación, se presenta el mecanismo de consolidación del TEOS para formar dióxido de silicio a través de puentes de oxígeno (Brinker et. al., 1990). El mecanismo de reacción es esencialmente el mismo que podría ocurrir en la reacción de consolidación entre el TEOS hidrolizado y el mineral andesita, como se verá más adelante en el punto 1.3. En la Figura 7, se presenta la fórmula molecular del TEOS desarrollada y condensada, en donde R representa un grupo etilo  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ .

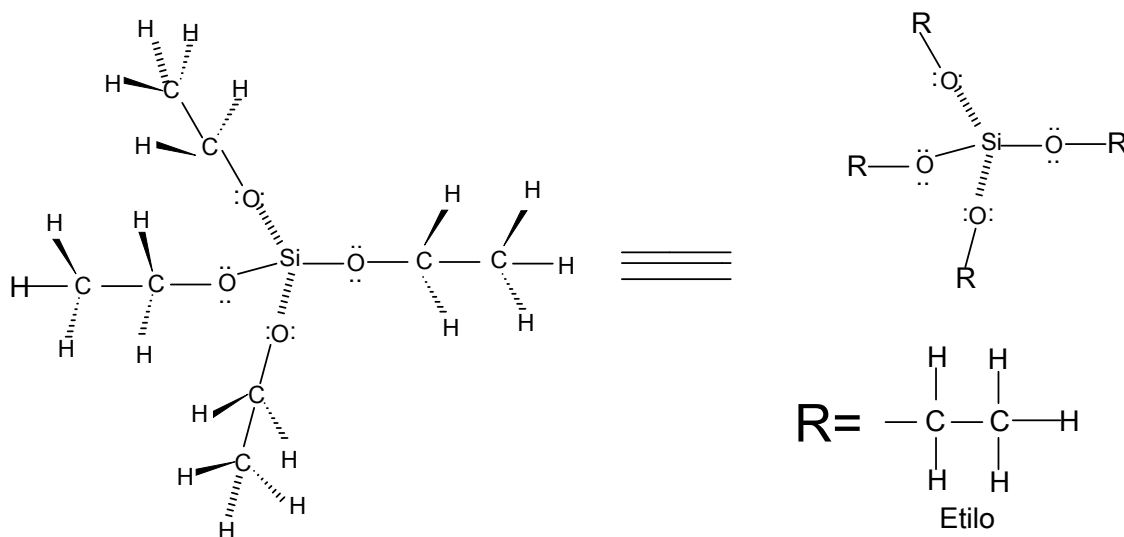


Figura 7. Molécula de TEOS, fórmula desarrollada y condensada

Cuando el TEOS se hace reaccionar con agua en un medio ácido ( $\text{H}^+$ ), todos los grupos etóxido ( $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ) se sustituyen por un grupo  $-\text{OH}$ , a esta reacción, se le conoce como hidrólisis del TEOS. El  $\text{H}^+$  que proviene del medio ácido genera en conjunto con el agua, un grupo  $-\text{OH}$  sobre el átomo de silicio (grupo silanol), además de alcohol etílico y la regeneración del  $\text{H}^+$  tal como lo muestra la secuencia de reacciones de la Figura 8.

### Hidrólisis del TEOS en medio ácido

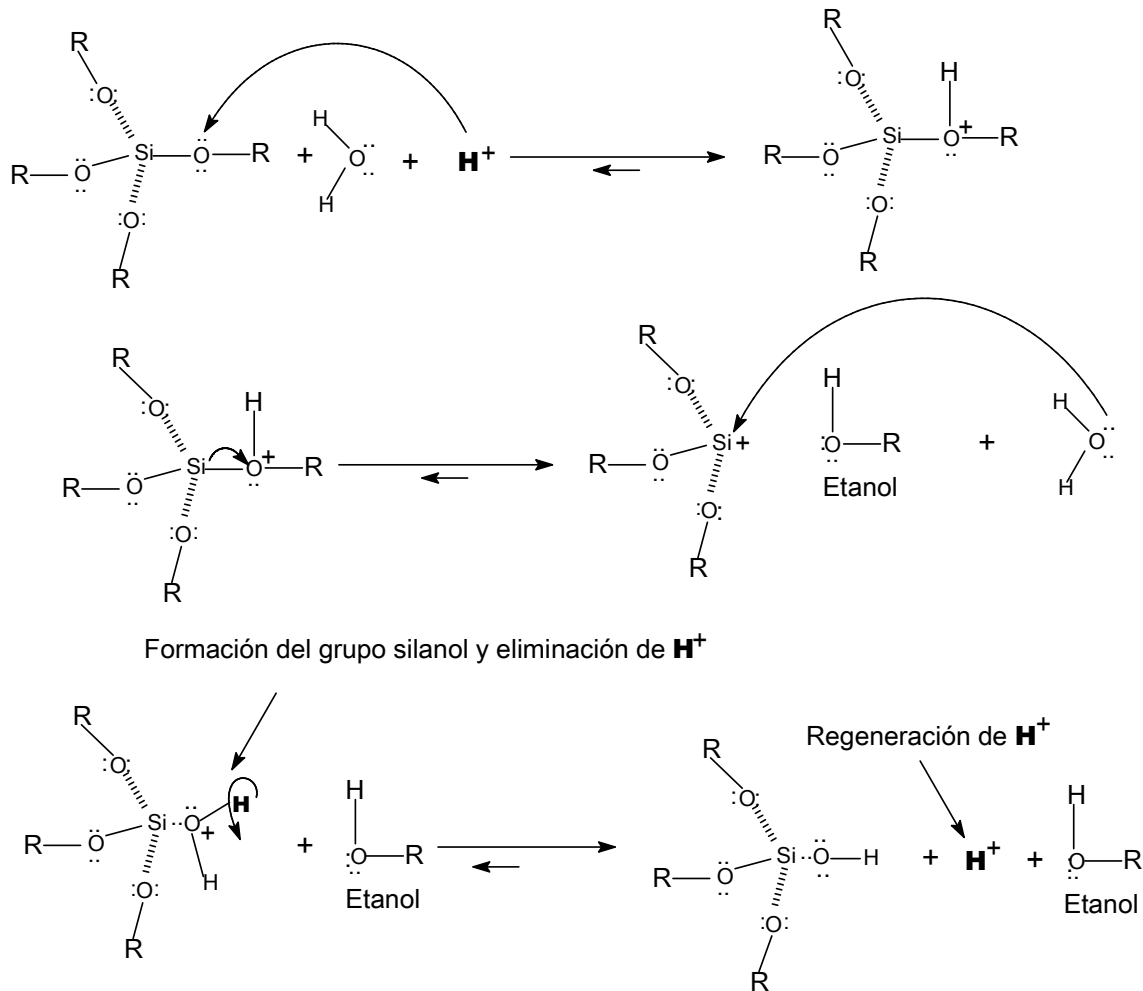


Figura 8. Mecanismo de hidrólisis de TEOS

Posteriormente, si todos los grupos  $(\text{CH}_2\text{CH}_3)^+$  se sustituyen por un protón ( $\text{H}^+$ ), como consecuencia del mecanismo de reacción de la hidrólisis ácida, entonces tenemos la hidrólisis total, como lo muestra la reacción de la Figura 9, con la consecuente generación de 4 grupos silanoles y 4 moléculas de alcohol en el medio de reacción.

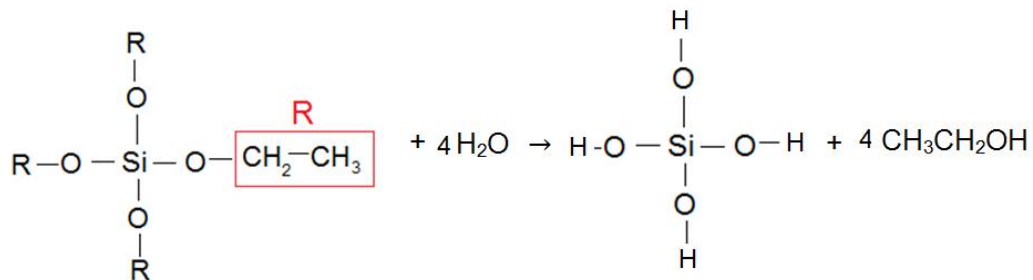
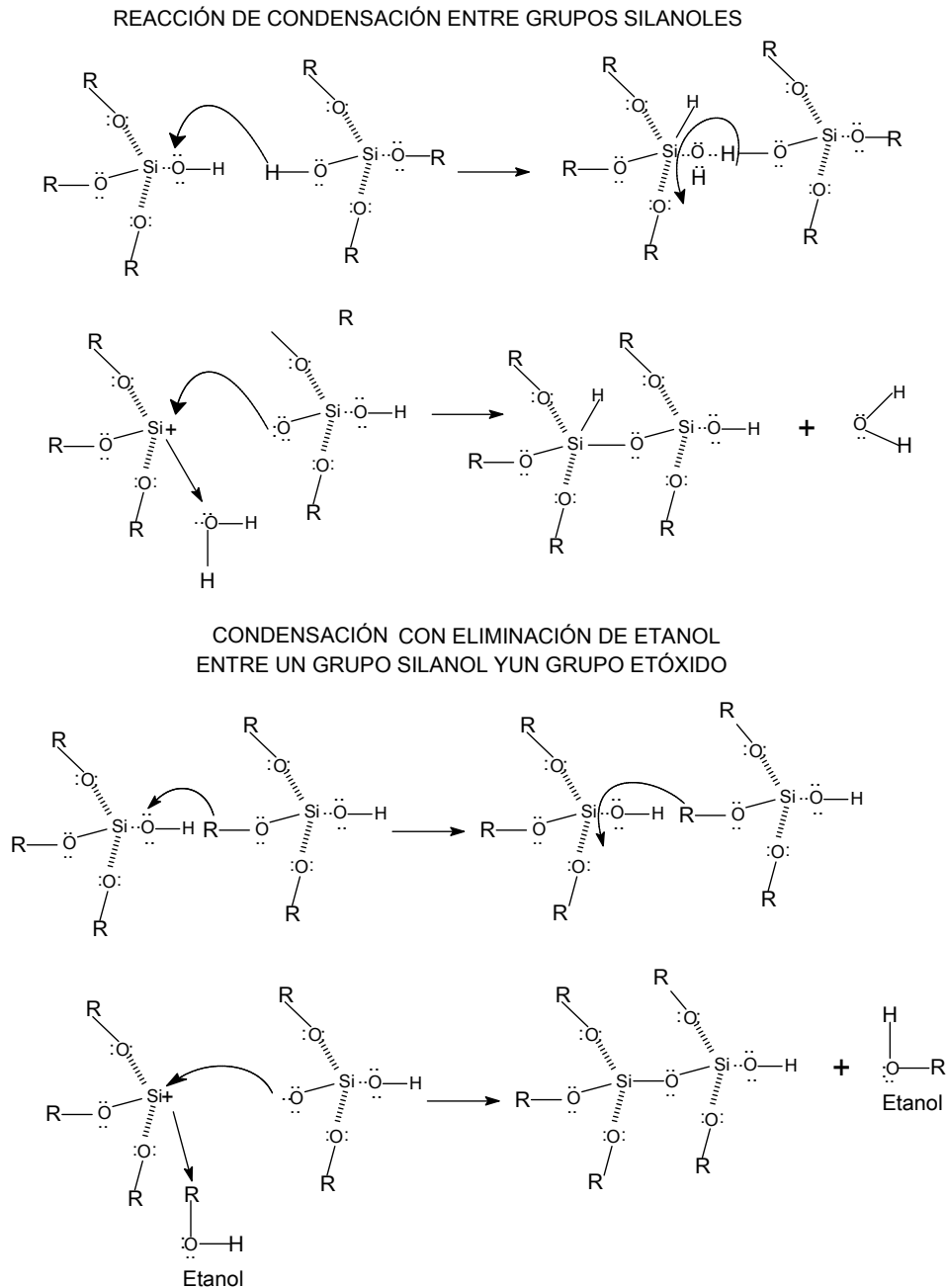


Figura 9. Hidrólisis total del TEOS

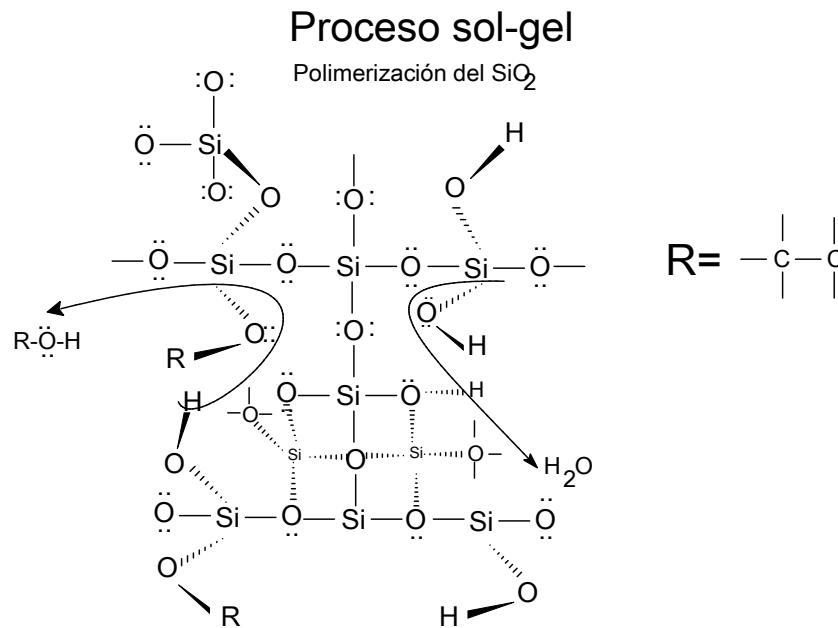
## 1.2 Condensación de TEOS

A partir de la formación de los grupos silanoles en la molécula del TEOS, se produce a continuación una reacción llamada **condensación**, que tiene lugar cuando, dos grupos silanoles interaccionan entre sí o bien un grupo silanol con un grupo etóxido, para generar un puente de oxígeno entre dos átomos de silicio (**Si**) y una molécula de agua ( $H_2O$ ) o etanol ( $CH_3CH_2OH$ ), tal como lo muestra el siguiente mecanismo de reacción de la Figura 10.



*Figura 10. Mecanismo de condensación*

El resultado de las reacciones anteriores es, en ambos casos, la formación de un puente de oxígeno, sin embargo, el producto secundario puede ser agua o un alcohol, en este caso etanol. Así, la reacción de condensación conduce a la formación de  $\text{SiO}_2$ , tal como lo muestra la Figura 11, conocida como proceso sol-gel de formación de  $\text{SiO}_2$  a partir de precursores alcóxidos y la reacción global de condensación, luego del balance de la reacción, se puede expresar como:



*Figura 11. Reacción de condensación para formar  $\text{SiO}_2$  a partir de precursores alcóxidos.*

### 1.3 Reacciones del consolidante

Las reacciones de consolidación, consisten en la combinación del líquido consolidante a base tetraetóxido de silicio (TEOS) hidrolizado con el mineral andesita, unidos químicamente a través de puentes de oxígeno (Klein, L. C., 1988). La reacción de consolidación entre el mineral andesita y el TEOS hidrolizado, se lleva a cabo de manera similar, al proceso de condensación que anteriormente fue expuesto y que da lugar a la formación de  $\text{SiO}_2$ , pero en este caso, el TEOS hidrolizado, consolida al mineral andesita a través de las reacciones químicas de condensación con los grupos silanoles (OH) terminales de los átomos de silicio del mineral, como lo muestra la Figura 12. En la figura como ejemplo, se presentan tres grupos  $\text{—OH}$  terminales del gel, interaccionando con tres grupos  $\text{—OH}$  superficiales del mineral, que producen 3 moléculas de agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) como consecuencia de la reacción de condensación entre ellos. De esta manera es posible consolidar el mineral andesita con el TEOS hidrolizado.

## Proceso sol-gel de polimerización TEOS

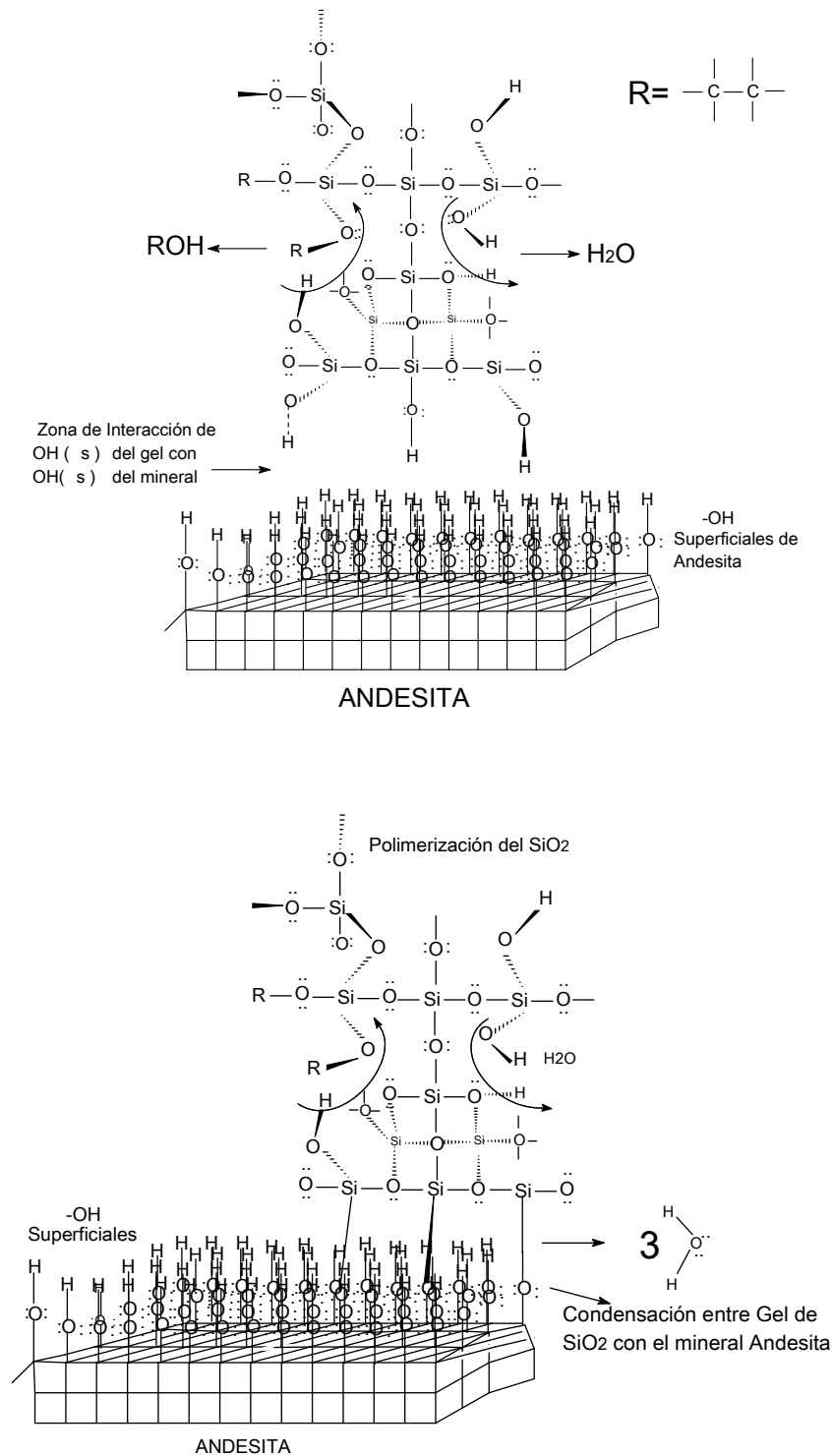


Figura 12. Consolidación entre el mineral andesita a través de las reacciones químicas de condensación con los grupos silanoles (-OH) terminales de los átomos de silicio del mineral, con el TEOS hidrolizado.

## Capítulo 2. Metodología experimental

### 2.1 Sustancias y materiales

\* Tetraetóxido de silicio (TEOS) Sigma-Aldrich, 99.0% CAS 78-10-4

\* Agua desionizada.

\* HNO<sub>3</sub> 25% Fluka, CAS 7697-37-2

\* Andesita (piezas del mineral de Santa Clara, en la comunidad de Coatlinchán, Estado de México)

### 2.2 Preparación de muestras

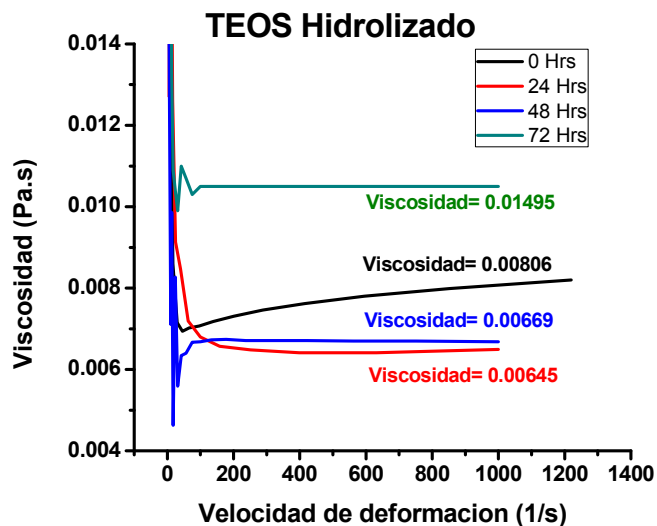
Para la preparación de las muestras, primero se molió y se tamizó la andesita con mallas de 0.09, 0.17 y 0.25 mm. Con esto se prepararon por duplicado muestras de 2g donde se mezclaron diferentes tamaños de grano con las proporciones que se muestran en la Tabla 1.

*Tabla 1. Composición de las mezclas de polvo de andesita preparadas con las diferentes granulometrías.*

| Mezcla   | 0.09mm | 0.17mm | 0.25mm |
|----------|--------|--------|--------|
| Mezcla 1 | 10%    | 45%    | 45%    |
| Mezcla 2 | 20%    | 40%    | 40%    |
| Mezcla 3 | 30%    | 35%    | 35%    |

Posteriormente, se llevaron a cabo las reacciones de hidrólisis y condensación del TEOS. Para esto, se mezclaron en un frasco de vidrio 10ml de TEOS al 99% y 10 ml de agua desionizada, los cuales conformaron dos fases, por ser inmiscibles entre sí. Posteriormente, se agregó 0.05 ml de HNO<sub>3</sub> al 25% para acelerar la reacción de hidrólisis del TEOS. La mezcla se mantiene con agitación magnética alrededor de 25 min, tiempo durante el cual, se forma una emulsión blanquecina que desaparece posteriormente para formar una disolución transparente y homogénea con un aumento perceptible de su temperatura.

La reacción total de condensación y consecuente formación de SiO<sub>2</sub> del TEOS hidrolizado ocurre al cabo de 96 horas, y se reconoce porque es el tiempo en el cual, se forma un gel (Flores J.O. et. al. 2008). Durante éste tiempo, la viscosidad del sistema cambia gradualmente, tal como lo muestra la gráfica de viscosidad contra velocidad de deformación de la Figura 13.



*Figura 13. Gráfica de viscosidad contra velocidad de deformación del TEOS hidrolizado a diferentes tiempos de reposo.*

La viscosidad del TEOS hidrolizado alcanzada a las 72 horas, que es de 0.015 Pa·s, como consecuencia de una pre-polimerización, posee las propiedades reológicas más adecuadas para lograr la impregnación del mineral andesita y posterior consolidación.

Para la preparación de las pruebas de consolidación, las muestras de andesita se colocan sobre moldes de teflón y se agrega el TEOS hidrolizado y parcialmente pre-polimerizado (TEOS-72 horas). Las muestras se dejan secar durante tres días, tiempo durante el cual, se observa un secado homogéneo.

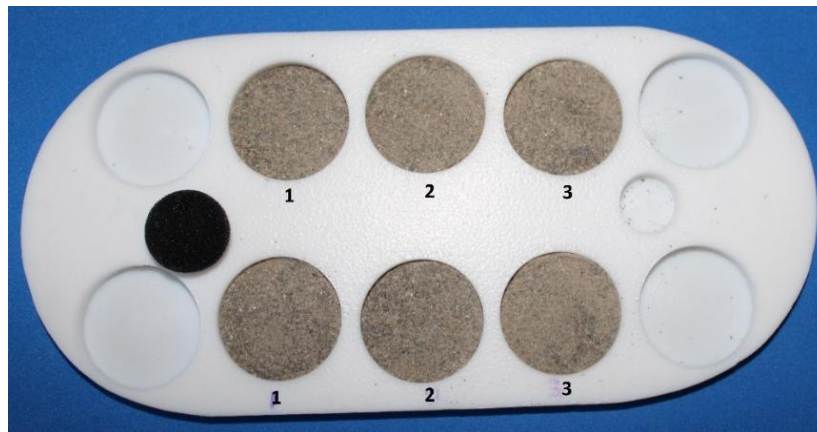
### Capítulo 3. Resultados y discusión

A continuación, se presentan los resultados experimentales de cuatro ensayos realizados.

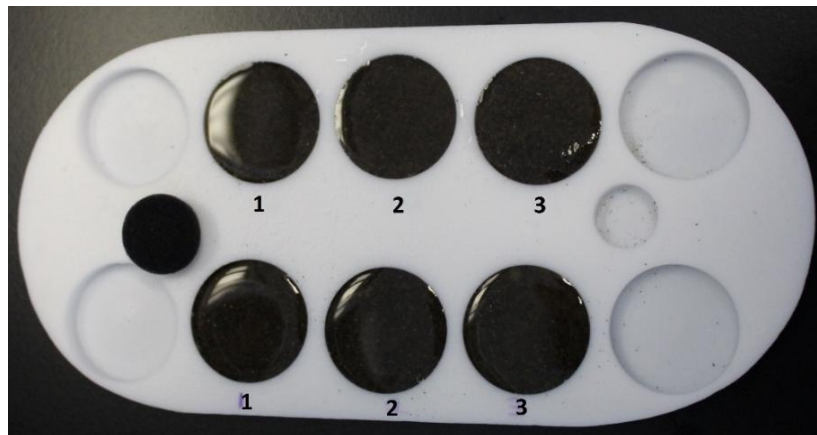
#### ***Ensayo 1. Condensación de andesita con TEOS-72 horas.***

A las muestras de mezclas de andesita que se presentaron en la Tabla 1, se les agrega a cada una 2 ml de TEOS-72 horas. Todas las muestras fueron realizadas por duplicado.

En la Figura 14, se presenta el montaje de las mezclas de andesita, sobre el molde de teflón antes de la aplicación de TEOS hidrolizado, mientras que, en la Figura 15, se presenta el arreglo experimental después de agregar 2 ml de TEOS hidrolizado.



*Figura 14. Ensayo 1 antes de la aplicación de TEOS-72 horas.*



*Figura 15. Ensayo 1 después de añadir 2 ml de TEOS-72 horas.*

Al concluir el proceso de secado por 72 horas, las muestras presentaron el aspecto de las imágenes de la Figura 16.



Figura 16. Andesita consolidada con 2 ml TEOS-72 horas

Posteriormente, se les añadió a cada una de las muestras, 1 ml extra de TEOS-72 horas, con el propósito de rellenar el espacio entre las partículas de andesita y consolidarlas por completo. Como se puede observar en las imágenes de la Figura 17, en todas las muestras, se formaron pequeños vidrios de  $\text{SiO}_2$ , esto se puede explicar por la alta viscosidad del TEOS-72 horas no permite infiltrarse en lo cerrado de los espacios entre las partículas de andesita.

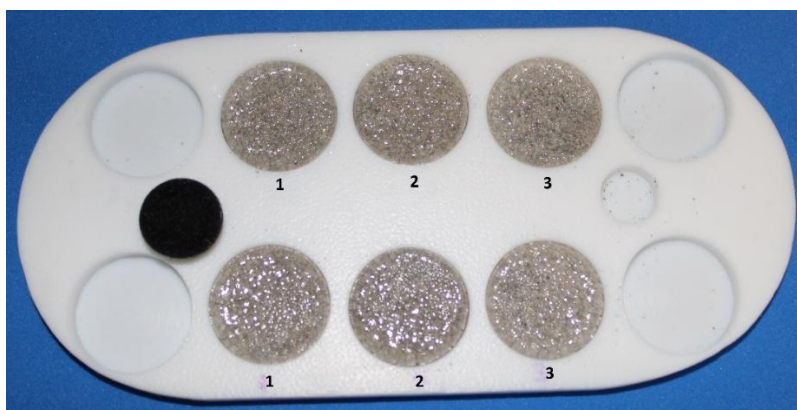
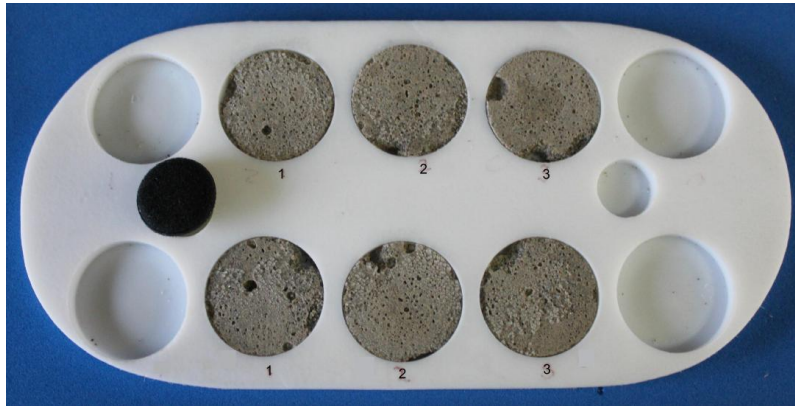


Figura 17. Imagen de la vista frontal de las muestras secas.

Finalmente, en éste ensayo, se probó la consolidación de la andesita, retirando las muestras del molde de teflón y volteándolas. En la imagen de la Figura 18, se presenta el aspecto de éstas muestras, todas ellas presentan un muy buen estado de consolidación, sin embargo, se observa la formación de burbujas en éste lado de las

muestras, lo que significa que durante el proceso de consolidación y secado, se forma una fase gaseosa, lo que produce estas cavidades.



*Figura 18. Imagen de la vista posterior de las muestras secas, se aprecia la formación de cavidades.*

De la misma manera, se realizó un experimento siguiendo los mismos pasos pero realizando el proceso de hidrólisis durante 48 horas. El resultado indica que la andesita no consolida de la misma manera comparada contra la de 72 horas, tal como lo muestra las imágenes de la Figura 19.



*Figura 19. Imágenes de la vista posterior de las muestras secas, utilizando TEOS-48 horas.*

Por lo que, el uso de TEOS-48 horas con una viscosidad de 0.00806 Pa\*s, presenta un pobre efecto de consolidación respecto a las muestras consolidadas con TEOS-72 horas.

***Ensayo 2. Consolidación de andesita con TEOS-72 horas, efecto de la compactación y la temperatura ambiental.***

Con la finalidad de eliminar la porosidad de las muestras, se preparó un nuevo lote con las mezclas de la Tabla 1. Las muestras, se comprimieron con un cuerpo cilíndrico del diámetro del orificio del porta-muestras, antes de agregar TEOS-72 horas. Las imágenes de la Figura 20 muestran el nuevo arreglo experimental.

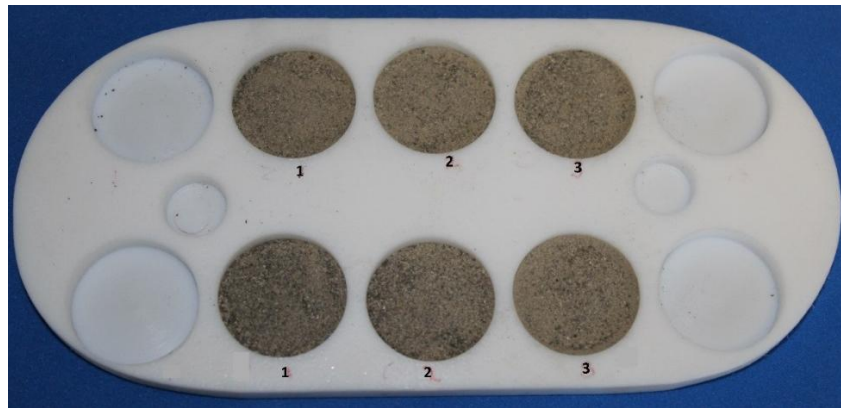


Figura 20. Imágenes de las muestras de mezclas de andesita comprimida.

Nuevamente, se agregaron 2 ml a cada una de las muestras (Figura 21a) y se dejaron secar por tres días (Figura 21b).

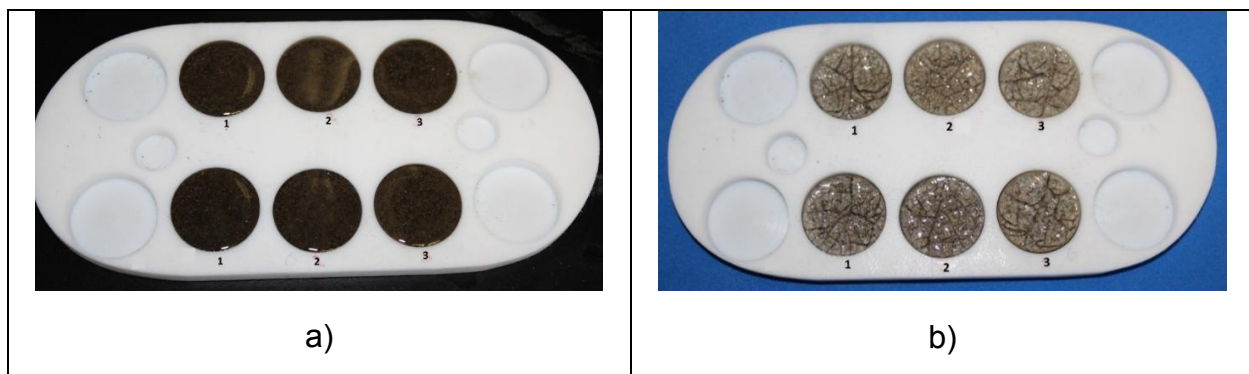


Figura 21. Imágenes de las muestras con 2 ml de TEOS-72 horas antes y después de secar.

Como puede observarse, todas las muestras presentan cuarteaduras muy severas, la razón de este resultado inesperado, se atribuye al exceso de TEOS-72 horas y a las condiciones ambientales de la temporada de verano. En éste sentido, la temperatura ambiente a la que se llevaron a cabo las reacciones de hidrólisis y condensación durante éste experimento, fue ligeramente mayor a la normal. Debido a esto, es factible proponer que la viscosidad del TEOS-72 horas fue más alta, lo que dio como resultado la disminución de la permeabilidad en la mezcla y la consecuente formación de una capa de vidrios de óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) sobre la superficie. Adicionalmente, la fase vítrea formada proviene del exceso de TEOS-72-horas que se observa claramente en los porta-muestras. Así, al condensarse el  $\text{SiO}_2$  formado en la superficie y unido a los granos de ésta, se tensiona por secciones y termina por cuartear la superficie de las muestras, como se puede observar en la imágenes de la Figura 21b. Por esta razón, es necesario realizar experimentos para conocer el efecto de la temperatura sobre la viscosidad del sistema.

Las muestras también se observaron en su parte posterior (Figura 22) y presentan una consolidación muy homogénea y contraria a lo anteriormente observado, disminuyendo la porosidad en función del aumento de la concentración del polvo más fino (0.09 mm).



Figura 22. Imágenes de la vista posterior de las muestras secas.

Un experimento similar se realizó para corroborar el resultado experimental anterior (mezclas de andesita compactadas, 2 ml de TEOS-72 horas y tres días de secado) obteniendo un resultado similar, como lo muestran las imágenes de la Figura 23.

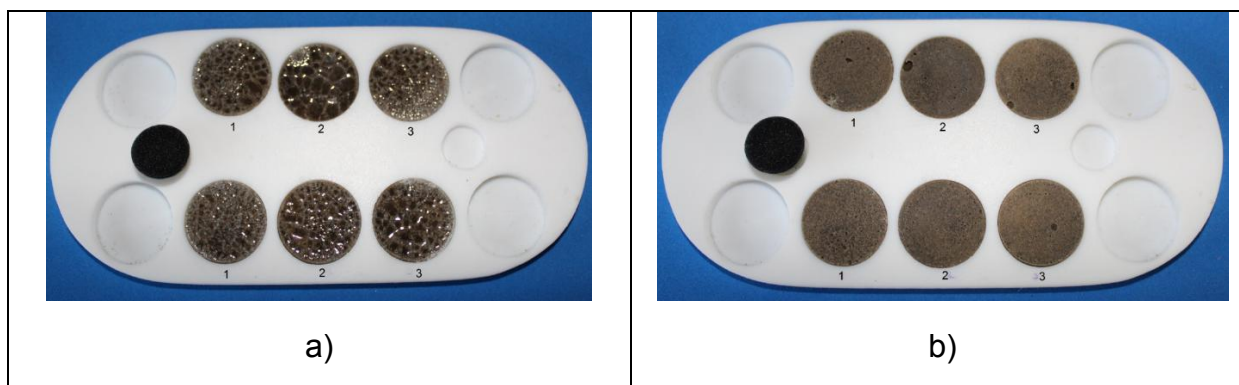


Figura 23. Imágenes de la vista a) frontal y b) posterior de las muestras secas.

### ***Ensayo 3. Comparación de la consolidación de andesita con TEOS-48 y TEOS-72 horas, efecto del volumen.***

Para este ensayo se realizaron dos experimentos paralelos; en cada uno de ellos se agregaron 1.5 ml de TEOS-48 horas y TEOS-72 horas. Esta vez, se agregó dicha cantidad de TEOS porque es el volumen necesario para cubrir exactamente el límite sobre la superficie de cada una de las muestras y así evitar la formación de vidrios de  $\text{SiO}_2$  en la superficie.

En la Figura 24 se muestra la secuencia seguida para ambos experimentos, en las columnas A y B para TEOS-48 horas y TEOS-72 horas respectivamente.

Como puede observarse en las imágenes A3 y B3 de la Figura 24, al finalizar el proceso de secado, las muestras ya no presentaron formación de fase vítrea en la superficie y tampoco se observan cuarteaduras en las muestras. Sin embargo, las muestras resultaron menos consolidadas con el TEOS- 48 horas como se aprecia en la imagen A4 en comparación con la imagen B4.

Por medio de este ensayo, se prueba que la aplicación de un exceso de TEOS en cualquiera de estas condiciones, es el responsable de la formación de fases vítreas y la generación de cuarteaduras en las muestras.

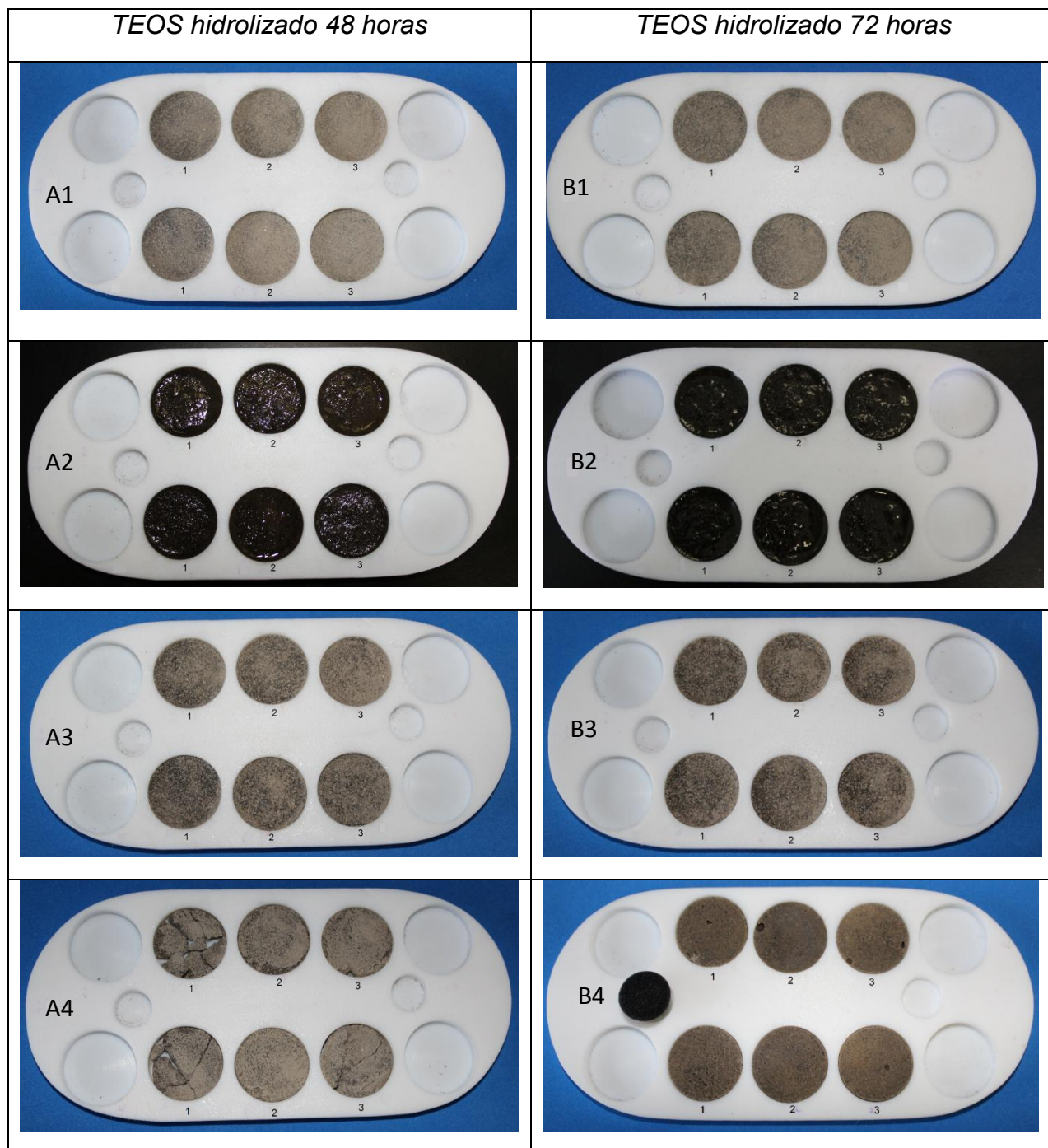


Figura 24. Comparación de la consolidación de la andesita con TEOS-48 y TEOS-72 horas para cada una de las muestras de andesita.

**Ensayo 4. Prueba de consolidación de andesita con las condiciones experimentales más prometedoras.**

A partir de los resultados obtenidos en los ensayos previos, y teniendo como base las muestras del ensayo 3, **muestra B4** (TEOS-72 horas, 1.5 ml de TEOS, tiempo de secado de 72 horas, molde de teflón) se realizó un cuarto ensayo, en el cual, se agregó 1 ml extra de TEOS hidrolizado a 0 horas (recién preparado) pero únicamente se le agregó a las tres muestras superiores, como se observa en las imágenes de la Figura 25.



Figura 25. Imágenes de las muestras con 1ml extra de TEOS recién hidrolizado.

Este TEOS hidrolizado recientemente, posee una viscosidad muy baja y puede permear más fácilmente a la andesita previamente consolidada con el TEOS-72 horas. Con lo anterior, se espera mejorar el proceso de consolidación, a través del llenado de los pequeños huecos que pudieran quedar vacíos, evitando así, la formación de material vítreo sobre la superficie del polvo de andesita. En las imágenes a y b de la Figura 26, se presentan las muestras después del proceso de secado de 72 horas, las vistas frontal y posterior.

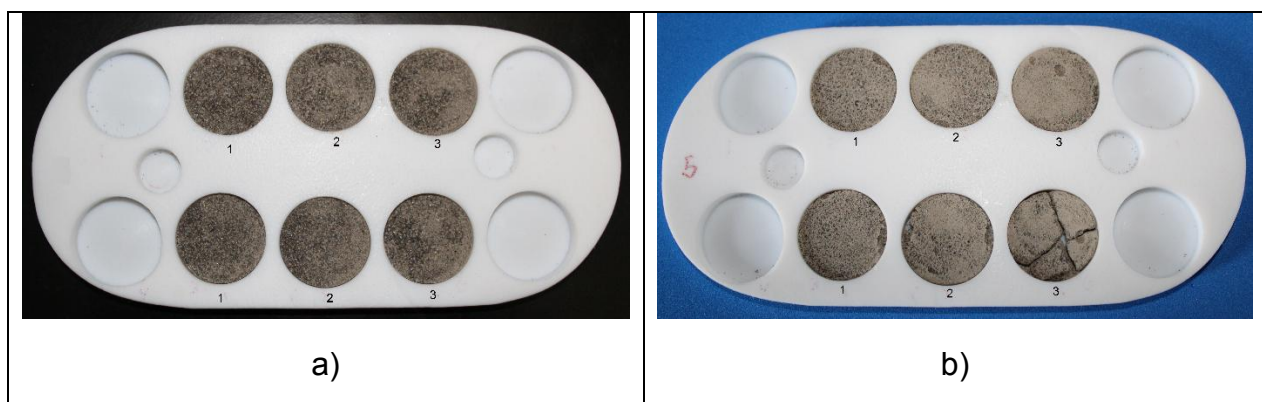


Figura 26. Imágenes de las muestras secas después de la aplicación de TEOS vistas a) frontal y b) posterior

Como puede observarse en la Figura 26a, las muestras ya no presentan una fase vítrea de  $\text{SiO}_2$  ni cuarteaduras, como en los ensayos previos. Sin embargo, al voltearse, las muestras a las que no se les aplicó 1 ml extra de TEOS hidrolizado, sufrieron desgranamiento y se fracturaron, Figura 26b.

## Conclusiones

Se determinó experimentalmente que la proporción óptima de TEOS hidrolizado durante 72 horas, por cada 2g de muestra es de 1.5 ml, ya que un exceso provoca la formación de una fase vítrea de  $\text{SiO}_2$  en la superficie, la cual, al condensarse tensiona algunas secciones, provocando cuarteaduras en las muestras.

Se encontró experimentalmente que una aplicación doble de TEOS hidrolizado 72 horas provoca también la formación de una fase vítrea de  $\text{SiO}_2$  en la superficie, la cual, al condensarse tensiona algunas secciones, provocando cuarteaduras en las muestras.

Se encontró experimentalmente que una aplicación de 1.5 ml de TEOS hidrolizado 72 horas provoca una buena consolidación en combinación con otra adición de 1 ml de TEOS recién hidrolizado posterior al proceso de secado de 72 horas después de la primera aplicación. Adicionalmente, no se observa la formación de ninguna fase vítrea de  $\text{SiO}_2$  en la superficie, y al condensarse no genera tensiones en ninguna sección, por lo que no provoca cuarteaduras en las muestras, siendo estas las mejores condiciones de consolidación.

Al finalizar el proceso experimental se encontró que las tres mezclas de andesita fueron adecuadas, sin embargo, el aspecto al consolidarse mejora en función del aumento en la concentración de polvo fino.

## Referencias Bibliográficas

- 1) Brinker C. J., Scherer G. W.; Academic Press, Inc. (1990) **SOL-GEL SCIENCE: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**. United States of America.
- 2) Flores J. O.; (2008) **Obtención de sonogel de  $\text{SiO}_2$  en ausencia de catalizadores**. Tesis doctorado, Universidad Nacional Autónoma de México.
- 3) Klein, L. C., Noyes Publications (1988) **Sol-gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics, and special shapes**, 1st Edition, New Jersey, USA.

## **Agradecimientos**

Los autores agradecen la colaboración de la Dra. María Soledad Córdova Aguilar del Grupo de Ingeniería de Procesos por la obtención de las curvas de viscosidad. También agradecen la colaboración de la estudiante de licenciatura de la Fac. de Química de la UNAM, Mariana García Ruiz por su amplia participación en la realización de este informe.