

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**



**“TRATAMIENTO SUPERFICIAL CON NANOPARTÍCULAS FUNCIONALIZADAS
PARA LA CONSERVACIÓN DE MAMPOSTERÍA ORNAMENTAL
DE ARCILLA COCIDA”**

Por

MÓNICA ELIZABETH NERI ÁLVAREZ

**Como requisito parcial para obtener el grado de MAESTRO EN CIENCIAS
CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN**

Mayo 2021

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**



**“TRATAMIENTO SUPERFICIAL CON NANOPARTÍCULAS FUNCIONALIZADAS
PARA LA CONSERVACIÓN DE MAMPOSTERÍA ORNAMENTAL
DE ARCILLA COCIDA”**

Presenta

MÓNICA ELIZABETH NERI ÁLVAREZ

**Como requisito parcial para obtener el grado de MAESTRO EN CIENCIAS
CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN**

Director de Tesis

Dr. Gerardo del Jesús Fajardo San Miguel

Co-Directores

Dra. Dulce María Anahí Cruz Moreno

Dra. Verónica Almaguer Cantú

Mayo 2021

DEDICATORIA

A mis padres

Miguel Ángel Neri Flores y María Luisa Álvarez Morales, por su amor, trabajo y sacrificio en todos estos años.

A mis maestros

Por haber contribuido en mi formación y enseñado a desarrollar una nueva forma de pensar y resolver problemas diferentes.

A mis amigos

Por siempre brindar su apoyo y motivarme a seguir adelante.

AGRADECIMIENTOS

A la Facultad de Ingeniería Civil de la Universidad Autónoma de Nuevo León por brindar programas tan enriquecedores e innovadores.

Al fondo SEP-CONACyT por el apoyo financiero otorgado a los proyectos CB-2016-01/285453, IT- 301307 y P/PROFEXCE-2020-19MSU00. Particularmente, al apoyo económico No. CVU #872560 otorgado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología para la realización de mis estudios de posgrado.

Al Laboratorio de Investigación e Innovación en Materiales de Construcción y a su personal por el apoyo otorgado para la realización de la tesis.

Al CIMAV por el apoyo brindado para realizar pruebas de laboratorio.

Agradezco al Dr. Gerardo del Jesús Fajardo San Miguel por ser mi director de tesis, por su paciencia, dedicación, por haberme orientado y brindado todo el apoyo posible para el desarrollo de mi tesis.

A la Dra. Dulce María Anahí Cruz Moreno, mi co-directora de tesis por haberme apoyado en el trayecto de este proyecto y tener fe en mí.

A la Dra. Verónica Almaguer Cantú por su apoyo con el área de biodeterioro y a los laboratorios de Ciencias Biológicas.

A la Dra. Elia Mercedes Alonso Guzmán por el tiempo y atención dedicada a la revisión de esta tesis.

A mi familia por el apoyo que siempre me ha brindado y a todas las personas que contribuyeron de una forma u otra en la realización de este trabajo.

Gracias por hacer esta maestría una experiencia tan enriquecedora.

ÍNDICE GENERAL

DEDICATORIA.....	iii
AGRADECIMIENTOS	iv
ÍNDICE GENERAL	v
ÍNDICE DE FIGURAS	vii
ÍNDICE DE TABLAS	viii
RESUMEN	ix
INTRODUCCIÓN	1
AMBIENTE FAVORABLE PARA EL DETERIORO	4
JUSTIFICACIÓN.....	6
HIPÓTESIS	8
CAPÍTULO I - GENERALIDADES.....	11
1.1 Mampostería Ornamental.....	11
1.2 Durabilidad en materiales de la construcción.....	12
1.3 Deterioro en mampostería ornamental.....	13
1.4 Hidrofobicidad	19
1.5 Intemperismo.....	21
1.5.1 Intemperismo natural.....	22
1.5.2 Intemperismo acelerado en cámara UV	23
CAPÍTULO II - ANTECEDENTES	28
2.1 Tratamientos preventivos para materiales de la construcción.....	28
2.2 Nanomateriales para la conservación de edificaciones.....	29
2.3 Recubrimientos base nanopartículas de silicio.....	31
2.4 Funcionalización de nanopartículas	33
CAPÍTULO III - DESARROLLO EXPERIMENTAL	38
3.1 Etapa I. Caracterización fisicoquímica.....	38
3.1.1 Síntesis y funcionalización de las nanopartículas base silicio	38
3.1.2 Caracterización físico-química de las NF.....	39
3.1.2.1 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	39

3.1.2.2 Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR).....	39
3.1.2.3 Difracción de rayos x (DRX)	39
3.1.3 Caracterización de los tratamientos comerciales	39
3.1.4 Obtención de especímenes.....	40
3.1.5 Aplicación de los tratamientos.....	40
3.1.6 Tratamientos superficiales utilizados.....	41
3.2 Etapa II. Intemperismo y evaluación.....	43
3.2.1 Condiciones de exposición.....	43
3.2.1.1 Intemperismo natural.....	43
3.2.1.2 Intemperismo acelerado en cámara UV	45
3.2.2 Apariencia óptica según estándares colorimétricos.....	47
3.2.3 Determinación de la hidrofobicidad	47
3.2.4 Microscopía electrónica de barrido.....	48
3.2.5 Caracterización FT-IR	48
3.2.6 Determinación de la sortividad	48
CAPÍTULO IV - RESULTADOS Y DISCUSIÓN	51
4.1 Caracterización físico-química de NF.....	51
4.1.1 Microscopía electrónica de transmisión (MET).....	51
4.1.3 Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier	52
4.1.4 Difracción de rayos X	54
4.1.2 Caracterización de los productos comerciales	54
4.1.2.1 Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier	54
4.1.2.3 Caracterización de tejas de Arcilla Cocida	56
4.2 Exposición en ambiente Natural.....	57
4.2.1 Apariencia óptica según estándares colorimétricos.....	57
4.2.3 Microscopía electrónica de barrido.....	62
4.2.4 Sortividad	63
4.3 Exposición en ambiente Acelerado	64
4.3.1 Apariencia óptica según estándares colorimétricos.....	64
4.3.2 Medición de la hidrofobicidad	66
4.3.3 Sortividad	67
4.4 Análisis y discusión de los resultados	68
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	77
Conclusiones.....	77
Recomendaciones.....	78

REFERENCIAS.....	80
------------------	----

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1. Precipitación en el territorio mexicano (INEGI)</i>	<i>5</i>
<i>Figura 1. 1 (a) Azulejos de una fuente ubicada en el Palacio Fronteira con microorganismos fototróficos, musgos y plantas, (b) tejas cerámicas de arcilla cocida con biomasa oscuro y colonización de plantas vasculares (Coutinho, 2015).</i>	<i>14</i>
<i>Figura 1. 2 Tejas deterioradas, en San Cristóbal de las Casas, Chiapas.</i>	<i>16</i>
<i>Figura 1. 3 Sales depositadas en tejas de arcilla cocida (Sena F., et al. 2013).</i>	<i>18</i>
<i>Figura 1. 4 Ángulo hidrofílico, hidrofóbico y superhidrofóbico superficiales donde θ es el ángulo de contacto (Flores-Vivian et al., 2013).....</i>	<i>20</i>
<i>Figura 1. 5 Lámpara UVA-340 vs. luz solar (Q-Lab, 2019).</i>	<i>25</i>
<i>Figura 1. 6 Lámpara UVB vs. luz solar (Q-Lab, 2019).....</i>	<i>255</i>
<i>Figura 1. 7 Mapa de Irradiación solar en México (http://www.conagua.gob.mx/).</i>	<i>266</i>
<i>Figura 2. 1 Esquema de la funcionalización de nanopartículas base silicio. (Cruz-Moreno, 2019)..</i>	<i>34</i>
<i>Figura 3. 1 Obtención de los especímenes.</i>	<i>40</i>
<i>Figura 3. 2 Ambiente de exposición de especímenes.</i>	<i>43</i>
<i>Figura 3. 3 Exposición natural en estructura diseñada según la normativa ASTM.....</i>	<i>44</i>
<i>Figura 3. 4 Promedios de temperatura, humedad relativa del clima de exposición (1) Promedios de precipitación y radiación UV del clima de exposición (2).</i>	<i>45</i>
<i>Figura 3. 5 Entorno de exposición acelerada en cámara Q-UV, las muestras fueron colocadas al revés en esta foto para que se observara su colocación.</i>	<i>46</i>
<i>Figura 3. 6 Configuración prueba de sortividad.....</i>	<i>49</i>
<i>Figura 4. 1 Imagen de MET de muestra de NF y patrón de difracción.</i>	<i>52</i>
<i>Figura 4. 2 Espectro de infrarrojo de las NFA</i>	<i>53</i>
<i>Figura 4. 3 Espectro de difracción de rayos X de las NF.</i>	<i>54</i>
<i>Figura 4. 4 FTIR del tratamiento comercial A (izquierda) y del tratamiento comercial B (derecha). ..</i>	<i>55</i>
<i>Figura 4. 5 FT-IR del tratamiento comercial A.....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 4. 6 Imagen de los especímenes 24M después de la aplicación de los tratamientos.</i>	<i>57</i>
<i>Figura 4. 7 Diferencia de color total ΔE^* de muestras de arcilla cocida tratadas a diferentes edades de exposición.</i>	<i>58</i>
<i>Figura 4. 8 Ángulo de contacto en muestras de arcilla cocida con diferentes tratamientos a diferentes edades.....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 4. 9 Ángulo de contacto sin exposición (1) y después de 24 meses de exposición en ambiente industrial (2).....</i>	<i>61</i>

<i>Figura 4. 10 Micrografía de teja de arcilla cocida a 24 meses de exposición ambiental: (1) Referencia sin tratamiento; (2) CA; (3) CB.</i>	<i>62</i>
<i>Figura 4. 11 Micrografía de teja de arcilla cocida; (4) SX, (5) NFA a 24 meses de exposición ambiental y (6) teja de referencia sin exposición ambiental.</i>	<i>62</i>
<i>Figura 4. 12 Resultados de colorimetría obtenidos de tejas expuestas a un ambiente acelerado ...</i>	<i>65</i>
<i>Figura 4. 13 Ángulo de contacto en muestras de arcilla cocida expuestas a intemperismo acelerado (UV) con diferentes tratamientos.</i>	<i>66</i>
<i>Figura 4. 14 Resultados de colorimetría obtenidos de tejas a) sin exposición, b) 2000h en cámara UV y c) 24 meses a ambiente industrial.</i>	<i>68</i>
<i>Figura 4. 15 Tejas en exposición natural después de un evento de lluvia.</i>	<i>69</i>
<i>Figura 4. 16 Gráficos colorimetría vs. ángulo de contacto; a) tejas sin exposición, b) tejas con exposición natural, c) tejas con exposición acelerada.</i>	<i>71</i>
<i>Figura 4. 17 Espectros FT-IR de tejas sin exposición y con los distintos tratamientos.</i>	<i>72</i>
<i>Figura 4. 18 Espectros FT-IR de tejas; expuestas a un ambiente acelerado (2000h).</i>	<i>73</i>
<i>Figura 4. 19 Espectros FT-IR de tejas; expuestas a un ambiente natural (24M).</i>	<i>73</i>

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1. 1 Resumen de las formas más comunes de biodeterioro (Coutinho, 2015).</i>	<i>15</i>
<i>Tabla 1. 2 Rangos de longitud de onda que comprenden el espectro solar.</i>	<i>23</i>
<i>Tabla 2. 1 Tratamientos superficiales base nanopartículas de silicio.</i>	<i>32</i>
<i>Tabla 3. 1 Tratamientos aplicados a los especímenes.</i>	<i>42</i>
<i>Tabla 3. 2 Condiciones del ciclo 6 de intemperismo acelerado al que se expusieron las tejas.</i>	<i>46</i>
<i>Tabla 4. 1 Resultados promedio de la tasa de absorción del agua, en muestras tratadas y no tratadas sin exposición al medio ambiente.</i>	<i>63</i>
<i>Tabla 4. 2 Resultados promedio de la tasa de absorción del agua, en muestras tratadas y no tratadas sin exposición acelerada.</i>	<i>67</i>

RESUMEN

Ing. Mónica Elizabeth Neri Álvarez Fecha de Graduación: Mayo 2021
Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ingeniería Civil

Título del Estudio

**TRATAMIENTOS SUPERFICIALES CON
NANOPARTÍCULAS FUNCIONALIZADAS
PARA LA CONSERVACIÓN DE MAMPOSTERÍA
ORNAMENTAL DE ARCILLA COCIDA**

Número de páginas: 87

**Candidato para el grado de
Maestría en Ciencias con especialidad en
Materiales de la construcción**

Área de Estudio: Ingeniería Civil

RESUMEN

La acción combinada de los agentes biológicos, físicos y químicos promueve la descomposición de la mampostería ornamental, tanto en la superficie como en su matriz, disminuyendo su vida útil. El desarrollo de tratamientos protectores durables y eficientes se ha convertido en un tema de interés. En este trabajo, se evaluaron dos tratamientos superficiales con nanopartículas funcionalizadas base silicio de dos tipos (ácida o NFA; y básica o NFB) aplicados con rodillos de espuma en unidades de mampostería de arcilla cocida. Se aplicaron y evaluaron simultáneamente dos tratamientos comerciales y un compuesto de 90% de siloxanos. La dosis de NF fue del 0.1% del volumen de agua que se necesita para recubrir la superficie del material, un porcentaje notablemente bajo en comparación con otros tratamientos encontrados en la literatura científica. Las muestras se expusieron a una degradación acelerada en una cámara UV por 2000 horas y durante un período de dos años en exposición natural. Los especímenes fueron sometidos a ensayos de caracterización, y monitoreados a diferentes edades. Se evaluó la efectividad del tratamiento por medio de valores estáticos de ángulo de contacto en secciones transversales, absorción capilar de agua, apariencia óptica según estándares colorimétricos y FTIR.

Contribuciones y Conclusiones: El uso de NFA provee al material propiedades hidrofóbicas aún después de dos años de su aplicación, siendo este expuesto a un ambiente urbano industrial y después de haber sido expuesto 2000h en una cámara UV. Por otro, la tasa de absorción de agua en las tejas tratadas con NF se redujeron hasta dos órdenes y no hubo un cambio significativo de color.

INTRODUCCIÓN



INTRODUCCIÓN

La mampostería según el ACI 116R-90 es un sistema constructivo a base de unidades preformadas o moldeadas generalmente lo suficientemente pequeñas para ser manejadas por una sola persona y que están hechas de piedra, ladrillo o azulejo cocido, concreto, vidrio adobe o materiales similares. La palabra se origina del latín *manus*, que se asocia con manos y *positus*, participio del verbo poner, lo cual hace referencia a poner con las manos. La mampostería ornamental, tal como fachadas de edificios, tejas, monumentos y restos arqueológicos, son vulnerables al deterioro, ya que están constantemente expuestas al ambiente. En ellos se presentan diversos agentes (David Tatis & Barbosa López, 2012) como: el hollín, partículas de suciedad, excremento de aves, etc., y el manchado con organismos ricos en pigmentos (Hosseini et al., 2018) tales como hongos, musgos, algas y líquenes. La composición química y las características físicas de las superficies de las tejas de arcilla cambian con el tiempo de exposición al clima favoreciendo las condiciones ideales para la deposición y acumulación de estos compuestos.

Es así como la acción combinada de los agentes biológicos, físicos y químicos promueve la descomposición de la mampostería ornamental, tanto en la superficie como en su matriz (Tatis et al., 2012). Además, existe un efecto sinérgico entre los diferentes mecanismos de deterioro. Por ejemplo, el daño causado por los agentes físico-químicos acentúa el deterioro biológico y viceversa (Hosseini et al., 2018). El daño provocado por estos factores conlleva altos costos de mantenimiento y/o restauración, además de la utilización desmedida de materiales de construcción. La “Ley de evolución de costos” (De Sitter, 1984), declara que postergar una intervención significa aumentar los costos directos en progresión geométrica de razón cinco. En otros términos, si el costo de mantenimiento preventivo es cinco, el costo de reparaciones (mantenimiento correctivo), sin haber realizado mantenimiento preventivo correspondiente, será de veinticinco. Debido a la necesidad de tratamientos preventivos, se han desarrollado diversas soluciones en respuesta a este enfoque. En base a esto, este trabajo se orienta hacia la importancia de los tratamientos de prevención y conservación.

Los tratamientos superficiales con nanomateriales son considerados por algunos autores como los materiales de alto rendimiento más prometedores para aplicaciones en la industria de la construcción (Torgal et al., 2011). Representan características notables como fácil aplicación, producción y bajo costo en comparación con los materiales de recubrimiento convencionales. El desarrollo de tratamientos de conservación se ha convertido en un tema de interés para la industria de la construcción para combatir a los agentes perjudiciales para los materiales (Dyer, 2017). Específicamente, la humedad es considerada como el principal factor de degradación, ya que actúa como un vehículo para distintos agentes de deterioro. Por lo tanto, los tratamientos hidrofóbicos, o repelentes del agua brindan una protección multifuncional, esto se debe a que brindan protección al material y lo mantienen limpio. Sin embargo, la aplicación de tratamientos de conservación ha sido muy limitada debido a que se presentan inconvenientes relacionados a su vida útil de corto plazo en condiciones exteriores (Carrascosa, Facio, & Mosquera, 2016). Esto se debe a que los recubrimientos se degradan debido a factores como la radiación UV, erosión del viento, la presencia de contaminantes en el ambiente, etc.

Para la conservación de materiales ornamentales, es importante tener una buena estética ya que su fin es muchas veces meramente decorativo. Además, las alteraciones estéticas son unas de las principales preocupaciones en la preservación del patrimonio cultural, estas afectan la composición arquitectónica de las edificaciones y monumentos. Debido a esto, es necesario que el tratamiento superficial se aplique sin alterar el aspecto original de la mampostería, por lo que los cambios físicos y químicos inducidos en las superficies tratadas no deben tener consecuencias adversas para el sustrato (Mufano et al., 2015). Algunas de estas consecuencias pueden afectar la estética, tener una mala interacción, o incluso llegar a dañar el material. Debido a esto, los recubrimientos deben alcanzar sus objetivos principales (actividades biocidas y autolimpiantes) de manera efectiva, además, el rendimiento de autolimpieza debe ser durable para limitar la necesidad de tratamientos periódicos o adicionales. Esto debido al costo de mantenimiento

que puede llegar a ser de \$ 35.00 / m², el cual se debe realizar cada 1 o 2 años. Tomando como ejemplo un techo de 20x10 m², su costo sería de \$ 7,000.00. El costo de los tratamientos superficiales puede resultar significativamente menor.

En este trabajo, se evaluaron dos tratamientos superficiales con nanopartículas funcionalizadas base silicio (NF), sintetizadas en laboratorio, aplicadas en la superficie de tejas de arcilla cocida. Así mismo y para efectos comparativos, se evaluaron dos distintos tratamientos comerciales bajo las mismas condiciones.

AMBIENTE FAVORABLE PARA EL DETERIORO

En México el uso de mampostería de arcilla cocida es muy frecuente, normalmente para acabados arquitectónicos en nuevas edificaciones e igualmente en antiguas. Así mismo, en México existe un clima ideal (cálido húmedo y cálido subhúmedo, como se observa en la Fig. 1) para el deterioro de la mampostería ornamental favoreciendo el acceso de los contaminantes, así como el crecimiento de microorganismos, lo que hace que estos materiales de construcción se deterioren más rápido y agresivamente. El primer clima agresivo (cálido húmedo) ocupa el 4.7% del territorio y se caracteriza por tener una temperatura media anual entre 22° y 26°C. Las precipitaciones están entre 2,000 a 4,000 mm anuales. Por su parte, el clima cálido subhúmedo se encuentra en el 23% del país. En esta zona se registran precipitaciones entre 1,000 y 2,000 mm anuales, con temperaturas que oscilan de 22° y 26°C, si bien en algunas zonas se pueden llegar a superar esos 26°C (datos tomados de INEGI 2018).

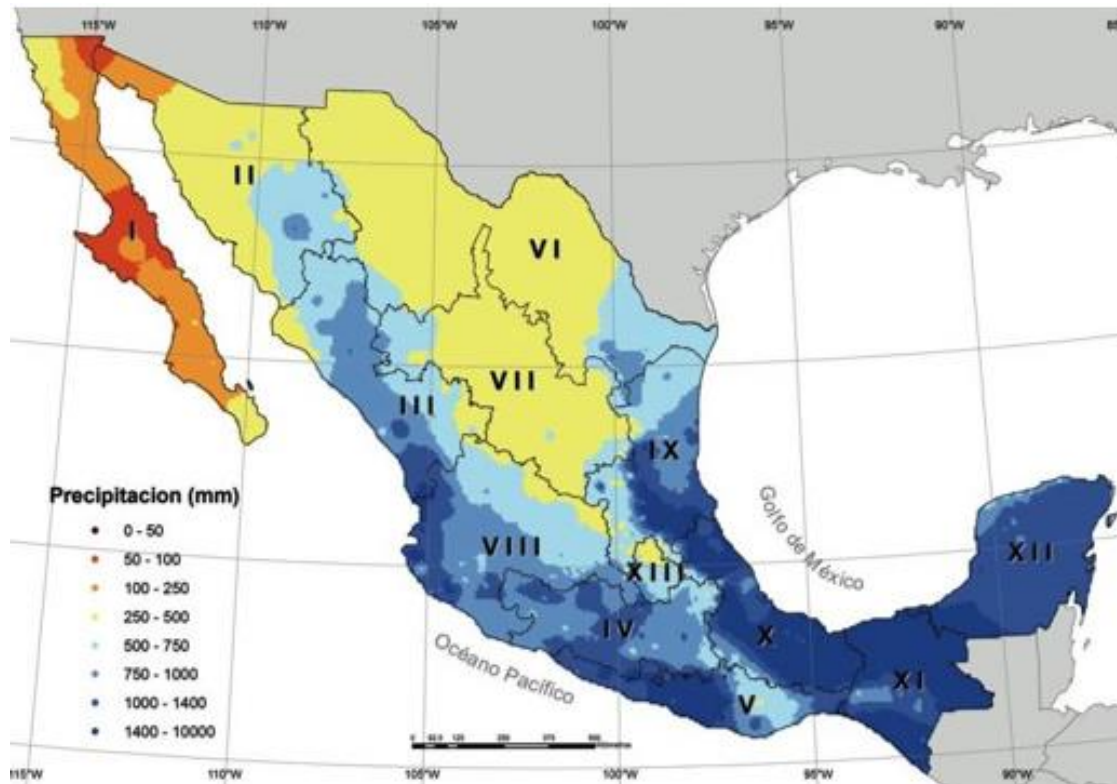


Figura 1. Precipitación en el territorio mexicano (INEGI).

El agua es el principal factor que promueve la degradación en la mampostería ornamental ya que sirve como medio de transporte para los agentes biológicos, físicos y químicos, que actúan en acción combinada y sinérgica. Las patologías asociadas con los problemas más comunes de la mampostería son: el ataque por sulfatos, la acción del hielo, la eflorescencia, el biodeterioro producido por la actividad microbiana, la lluvia ácida, el dióxido de azufre, etc. En otras palabras, el ingreso de esos agentes dañinos para la aparición de dichas patologías se facilita gracias al agua. Por esta razón, las investigaciones experimentales en este documento se realizaron combinando los datos de los parámetros relevantes del material y las propiedades asociadas con la humectación y el transporte de la misma en la superficie de la teja. Evitando el ingreso de la humedad, es como se pretende combatir dichas patologías, ya que se ha comprobado que los repelentes de agua proporcionan una mayor durabilidad (Herb et al., 2015).

JUSTIFICACIÓN

Existe una gran cantidad de infraestructura construida con mampostería tanto antigua como nueva, específicamente de arcilla cocida la cual no recibe mucha atención. Tan solo en Francia 74% (FFTb, 2015) están cubiertos de ellas, en Italia más del 90% de los edificios históricos tienen tejas de arcilla cocida (Pisello et al., 2019). Los edificios con tejas de arcilla cocida abundan ampliamente en el mundo, en Asia se encuentran edificaciones históricas con techos de arcilla (Liu et al., 2020) como lo es la Ciudad Prohibida en Beijing, incluso cuarenta y seis viviendas típicas de Fujian Tulou se agregaron a la Lista del Patrimonio Mundial de la UNESCO (UNESCO, 2008). La conservación de patrimonio arquitectónico, en todo el mundo es una parte esencial de las raíces sociales y de identidad social, por lo que el protegerlos y preservalos del deterioro debe ser un deber de cada país (Saba et al., 2019). Teniendo en cuenta que para el 2050 los efectos del cambio climático en todo el mundo causarán condiciones extremas para el entorno construido, se verán más afectadas las construcciones de interés histórico (Graus et al., 2019). Las tejas de arcilla tienen el potencial de ahorrar energía debido a sus propiedades térmicas, limitando el calentamiento en el verano y mitigando el efecto de isla de calor urbano (Ferrari et al., 2014). Sin embargo, es un material de construcción de naturaleza porosa, a través de la cual el agua puede penetrar. Cuando el agua se congela en invierno, el hielo que se forma puede provocar grietas en el material. En la naturaleza, este proceso de congelación y descongelación convierte la roca dura en arena a lo largo del tiempo (Ross et al., 2008). En presencia de agua, las sales contenidas en la mampostería y los aglomerantes minerales están sujetos a transporte y reacciones químicas. Otro problema a considerar son las altas concentraciones de contaminantes del aire. Las concentraciones de SOx y NOx, especialmente en áreas industriales, han aumentado dramáticamente el daño a los sustratos minerales. La disminución de los procesos de deterioro con la aplicación de tratamientos superficiales, como se propone en este trabajo, podría constituirse en un método para la conservación de mampostería ornamental de arcilla cocida, reduciendo los costos de mantenimiento o de sustitución. Para esto se han diseñado

soluciones, de las cuales los recubrimientos han mostrado buenos resultados, específicamente, los recubrimientos orgánicos. Los recubrimientos orgánicos son polímeros y resinas producidas en forma natural o sintética, generalmente formulados para aplicarse como líquidos que se secan o endurecen como películas de superficies delgadas en materiales. Se han utilizado para proteger y conservar distintos sustratos, entre otras muchas aplicaciones. Estos recubrimientos se pueden dividir en dos categorías: recubrimientos a base de agua o a base de solventes. Es aquí donde los recubrimientos a base de solventes se han vuelto populares en una amplia gama de aplicaciones debido a sus propiedades avanzadas y precisas, como su fuerte adhesión y resistencia química (Nguyen, 2018). A pesar de estas ventajas, un inconveniente común de los recubrimientos a base de solventes es que causa contaminación ambiental. En efecto, la evaporación del solvente causa la formación de “smog”, esto, se puede contener en gran medida, pero en la mayoría de las aplicaciones, el solvente se libera directamente al medio ambiente y se puede absorber a través de la piel o los pulmones. El manejo y la limpieza de los recubrimientos a base de solventes (la limpieza requiere más solvente orgánico) multiplica aún más los problemas de liberación atmosférica (Ho et al., 2018). Con el aumento de la conciencia ambiental, muchos países aplicaron una ley para restringir el uso de tratamientos a base de solventes, así como los obtenidos a temperaturas elevadas y que emiten vapores, entre otros. Como resultado, los recubrimientos a base de agua se han vuelto más populares recientemente, como el utilizado en este trabajo.

La concientización de la importancia de garantizar la durabilidad de los materiales de la construcción ha sido una preocupación creciente y existe una comprensión muy amplia de los mecanismos que causan su deterioro y las formas de limitar dichos daños mediante el uso de materiales y enfoques apropiados para su diseño (Dyer, 2017). Es por esto que la efectividad de nuevos tratamientos preventivos con mayor durabilidad y amigables con el medio ambiente, deben ser evaluados, con parámetros que representen resultados a corto y mediano plazo. Los resultados aquí obtenidos se presentan como una iniciativa para la aplicación desde un

enfoque de prevención y de conservación de mampostería y en un futuro próximo orientarlo hacia estructuras de interés histórico.

HIPÓTESIS

Los tratamientos con nanopartículas funcionalizadas base silicio obtenidos mediante una vía ácida o una vía básica (NFA y NFB respectivamente), brindarán a las tejas de arcilla cocida propiedades benefactoras tales como la hidrofobicidad, la cual disminuirá el ingreso del agua, sin afectar la apariencia de éstas. Este recubrimiento con buena estabilidad incrementará la vida útil y reducirá los costos de mantenimiento.

OBJETIVO GENERAL

Evaluar los tratamientos superficiales con nanopartículas base silicio funcionalizadas (NFA y NFB) para la conservación de mampostería ornamental de arcilla cocida, que debe evitar alteraciones del color, disminuir el ingreso del agua y tener una larga duración.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Evaluar el desempeño de nanopartículas funcionalizadas de silicio (NFA y NFB) sintetizadas en laboratorio, para determinar si su uso es apropiado en tejas de arcilla cocida.
2. Determinar la estabilidad de los recubrimientos por medio de ensayos de ángulo de contacto del agua, sortividad, intemperismo en condiciones ambientales y de exposición a acelerada de UV, para determinar su vida útil.
3. Estimar la estabilidad físico-química de la hidrofobicidad de la superficie del material, para correlacionar el efecto del envejecimiento artificial y natural sobre las propiedades de transporte de humedad.

CAPÍTULO 1

GENERALIDADES



1. CAPÍTULO I - GENERALIDADES

1.1 Mampostería Ornamental

Como se menciona en la introducción, la mampostería según el ACI 116R-90 es un sistema constructivo a base de unidades preformadas o moldeadas generalmente lo suficientemente pequeñas para ser manejadas por una sola persona y que están hechas de piedra, ladrillo o azulejo cocido, concreto, vidrio adobe o materiales similares. La palabra se origina del latín *manus*, que se asocia con manos y *positus*, participio del verbo poner, lo cual hace referencia a poner con las manos. Dentro de esta definición se incluye la mampostería de arcilla cocida, específicamente las tejas. Las tejas son un material ampliamente utilizado tanto en estructuras nuevas como ya existentes. Podemos encontrar este material en edificaciones clasificadas como patrimonio cultural, el cual es de suma importancia debido a su impacto social. Este tipo de edificaciones muestra la relación que existe entre la gente, la historia y sus legados ancestrales; y en México los legados patrimoniales son muy generosos (González, 2008). Entre ellos se encuentran ciudades históricas, monumentos históricos, paisajes naturales, etc. Fundado en 1939, el Instituto Nacional de Antropología e Historia (INAH) investiga, difunde y protege el patrimonio histórico, arqueológico, antropológico, y paleontológico de México. El INAH está a cargo de más de 110 mil monumentos históricos a través de siete coordinaciones nacionales y 31 centros regionales alrededor del país, supervisados por una Secretaría Técnica.

En la disciplina de la Restauración en México existen cuatro grados de intervención: la Preservación, la Conservación, la Restauración y el Mantenimiento. Esta investigación se enfoca más en la conservación, la cual consiste en la aplicación de los procedimientos técnicos cuya finalidad es la de detener los mecanismos de alteración o impedir que surjan nuevos deterioros en edificaciones con mampostería cocida. Su objetivo es garantizar la permanencia de dicho patrimonio arquitectónico. También podría caer dentro de la disciplina del mantenimiento, ya que esta está constituido por acciones cuyo fin es evitar que un inmueble intervenido vuelva a deteriorarse, por lo que se realizan después de que se han concluido los trabajos

de conservación o restauración (según sea el grado de intervención) efectuados en el monumento arquitectónico (Bonilla, 2004).

Para cumplir con estos propósitos se han desarrollado distintas soluciones como la que presenta este trabajo, la aplicación de un tratamiento superficial para la conservación y mantenimiento de las edificaciones nuevas y antiguas. Para esto, es necesario cumplir con ciertos requisitos para no afectar de forma negativa a la edificación, ya sea alterando su color, dañando la superficie, o su aspecto, etc. Es necesario que el tratamiento superficial se aplique sin alterar el aspecto original del material, los cambios físicos y químicos inducidos en las superficies tratadas no deben tener consecuencias perjudiciales para el sustrato de mampostería y el recubrimiento debe ser compatible con otros tratamientos de conservación. Los recubrimientos deben alcanzar sus objetivos principales de manera efectiva, además, el rendimiento de autolimpieza debe ser duradero para limitar la necesidad de tratamientos adicionales (Munafo et al., 2015). Todo esto se debe considerar ya que la mampostería ornamental debe cumplir con su función principal la cual es decorativa por un largo tiempo.

1.2 Durabilidad en materiales de la construcción

La durabilidad es una parte integral del diseño en la actualidad de los materiales de construcción. Existe una gran demanda de técnicas de construcción innovadoras y la inclusión de materiales y componentes con costos de ciclo de vida más bajos ponen a prueba el conocimiento y las habilidades de los ingenieros. Se ha reconocido la importancia del papel de la durabilidad en los procesos de diseño de edificaciones a tal grado que se han llevado a la formación distintas organizaciones nacionales e internacionales. Existe un conocimiento amplio de los mecanismos que causan el deterioro de estos materiales; por ejemplo se sabe que los factores químicos, físicos y biológicos causan transformaciones progresivas en los materiales de construcción. En general, son varios los factores que influyen en el deterioro: las técnicas de diseño y de construcción, las condiciones ambientales y las propiedades del material resaltan como las más importantes (Portillo et al., 2011). Muchos de los mecanismos de deterioro de los materiales son el resultado

de la interacción con el ambiente (Dyer, 2017), tales como el hielo, deshielo, la lluvia ácida, el CO₂, etc. Los microorganismos también pueden causar daños, a través de procesos químicos y físicos, que, en las condiciones adecuadas, pueden ser graves. El deterioro inducido por el agua y los gases ácidos en los sistemas cerámicos tiene una influencia notable en su durabilidad (Ranogajec et al., 1997).

Muchos trabajos en el campo de la ingeniería civil han analizado los factores que afectan la durabilidad de algunos materiales de construcción, mientras que el estudio de tejas de arcilla no ha recibido la misma atención (Ranogajec et al., 2011) siendo uno de los materiales más empleados para techos en el mundo tanto en edificaciones nuevas, como en antiguas.

Los tratamientos preventivos más conocidos son a base de polímeros, por lo que se debe estudiar la degradación de estos, considerando que uno de los principales factores de degradación es debido a los rayos o radiación UV.

1.3 Deterioro en mampostería ornamental

El agua es el principal factor de degradación en la mampostería ornamental ya que sirve como medio de transporte para los agentes biológicos, físicos y químicos, que actúan en acción combinada y sinérgica (Hosseini, 2018). Existen diferentes tipos de deterioro:

a) Deterioro por agentes biológicos: También conocido como biodeterioro, se define como un cambio no deseado en las propiedades físicas y químicas de un material por organismos vivos. Cuando el material poroso está en contacto con el agua o el suelo saturado, la fase de acuosa es continua en la superficie del material y varios iones pueden entrar fácilmente en la matriz. Muchas sustancias químicas, incluidos ácidos, álcalis, gases, aceites y grasas, azúcares y muchas otras, son agentes que causan una corrosión química. El crecimiento intensivo de microorganismos es la causa de la acumulación de sustancias biogénicas. En la figura 1.1, se pueden observar algunos ejemplos de estas acumulaciones.

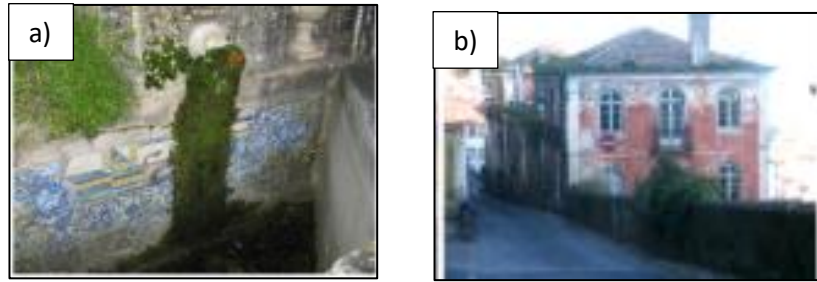


Figura 1. 1 (a) Azulejos de una fuente ubicada en el Palacio Fronteira con microorganismos fototróficos, musgos y plantas, (b) tejas cerámicas de arcilla cocida con biomasa oscuro y colonización de plantas vasculares (Coutinho, 2015).

Las tejas de arcilla cocida son utilizadas para cubrir techos, lo que las expone a la lluvia, el sol; y debido a esto a intemperismo y/o biodeterioro, alojando grandes comunidades de microorganismos tanto en la superficie, como en el interior. Los organismos involucrados usan la materia orgánica e inorgánica de la matriz del material como fuente directa de nutrientes, dando como resultado una considerable debilitación de esta. Adicionalmente, liberan metabolitos, basados en ácidos orgánicos e inorgánicos los cuales son altamente deterioradores. Esto se debe a la exudación de ácidos orgánicos por líquenes, hongos y bacterias que causan una corrosión química en estos materiales (Hosseini, 2018; Coutinho, 2015). En la tabla 1.1 se muestra un resumen de las formas más comunes de biodeterioro.

Tabla 1.1 Resumen de las formas más comunes de biodeterioro (Coutinho, 2015).

	Causa	Daño
Biodeterioro Funcional	<ul style="list-style-type: none"> • Producción de pigmentos orgánicos y desarrollo de biopelículas coloreadas en superficies. • Desarrollo de biopelículas y acumulación de biomasa microbiana. 	<ul style="list-style-type: none"> • Cambio de la apariencia visual de los materiales. • Alteración del aislamiento (térmico e hídrico) y reflectancia solar.
Biodeterioro Físico	<ul style="list-style-type: none"> • Cambios de volumen de las células microbianas durante el crecimiento. • Penetración de estructuras biológicas. • Sustancias poliméricas extracelulares (EPS). 	<ul style="list-style-type: none"> • Desintegración de la matriz cerámica y desprendimiento de esmaltes.
Biodeterioro Químico	<ul style="list-style-type: none"> • Acción directa de los productos metabólicos exudados por los organismos. 	<ul style="list-style-type: none"> • Aumento de la porosidad capilar del cuerpo cerámico. • Lixiviación • Alteración química • Eflorescencias

La composición química y las características físicas de las superficies de las tejas de arcilla cambian conforme son expuestas a los microorganismos, siendo la actividad metabólica un factor influyente ya que esto determina la cantidad de ácidos que exudan. El proceso de crecimiento y el desarrollo vegetal de los organismos tiene una consecuencia directa sobre el efecto estético como se muestra en la figura 1.2, aunque también reduce la vida útil del material por el deterioro de su matriz. En general, el tipo de agente biológico que se desarrolla en las tejas de arcilla se ve afectado por el tipo de arcilla (arcilla alcalina o ácida) considerándose que la mayoría de los nutrientes están disponibles para los organismos a los pH de 6.5 a 7.5 (Tamhane et al., 1986). También las condiciones de su superficie afectan ya que ésta puede favorecer su alojamiento y el transporte de los agentes dañinos

producidos. La ubicación y el clima son factores importantes a considerar debido a que los hongos, algas y líquenes necesitan un clima ideal para reproducirse (Radeka et al., 1995).

b) *Deterioro por Factores Térmicos:* El agua es considerada un conductor térmico que se acumula y humedece las unidades de mampostería, aumentando la dispersión térmica. En la figura 1.2 se muestra cómo se genera este proceso.



Figura 1. 2 Tejas deterioradas, en San Cristóbal de las Casas, Chiapas.

El aumento de temperatura debido a la radiación solar también puede contribuir directamente a la degradación de los materiales. La combinación de humedad y temperatura puede acelerar reacciones químicas nocivas para estos materiales, causando su descomposición. Esta aumentará la solubilidad y la disociación de las sales, ácidos y bases aumentando la concentración de iones en la solución, también disminuirá la viscosidad y se incrementará la movilidad de los iones. Un ejemplo de estas reacciones químicas es la interacción de agentes agresivos presentes en la atmósfera como anhídrido sulfuroso o carbónico con los ligantes calcáreos, la cal y el carbonato de calcio, los hace más solubles y determina un rápido deterioro de la mampostería (Shaquihuanga, 2014). Los cambios de temperatura ya sean graduales o repentinos, causan esfuerzos de tensión debido a la expansión térmica diferencial que dan como resultado agrietamiento. Las tejas de arcilla cocida pueden expandirse si están húmedas, dependiendo de la porosidad y de su superficie, esto determina que tanto pueda penetrar el agua en su interior. Este caso es muy común en tejas de los grupos AIII (tejas rústicas) y BIII (tejas con acabado brillante prensadas en seco), según la definición de EN 14411: 2016 (Comité Europeo de

Normalización 2016), cuya alta porosidad las hace más susceptibles a aumentos de volumen (absorción de agua mayor del 10%). Por otra parte, la luz UV juega también un importante papel en el deterioro de este material. Los fotones, de los que se compone la luz solar, varían en energía desde aproximadamente 0.5 eV a 4 eV. Aproximadamente el 5% de la energía está en forma de fotones ultravioleta con energías superiores a 3 eV. Estos fotones energéticos pueden romper muchos enlaces químicos. Por este motivo, el aumento de temperatura que sucede en los techos causado por la absorción de radiación solar es indeseable desde el punto de vista de la vida útil de los materiales. Además, se cree comúnmente que los materiales para techos son menos duraderos en climas más cálidos. La degradación de los materiales generalmente implica reacciones químicas y la mayoría de las reacciones químicas progresan más rápidamente a temperaturas más altas (Berdahl et al., 2008).

c) Deterioro Químico: Al acumularse agua en la superficie de las tejas, se incorporan sales, y recogen también los agentes químicos agresivos presentes en la atmósfera (como el anhídrido sulfuroso o carbónico). Las tejas de arcilla pueden desarrollar anomalías debido al ácido sulfúrico, debilitando el material a medida que se forma el sulfato de calcio (Douglas y Ransom, 2007). Además, en regiones altamente contaminadas, las piritas de hierro presentes en las pizarras de arcilla tienden a oxidarse, lo que, a su vez, provoca la formación de escamas (Berdahl et al., 2008). En la figura 1.3 se pueden observar estos procesos de deterioro. La interacción de la sustancia disuelta con los ligantes calcáreos, la cal y el carbonato de calcio presentes, los hace más solubles y propicia un rápido deterioro de la consistencia de la mampostería (Shaquihuanga-Ayala, 2014).

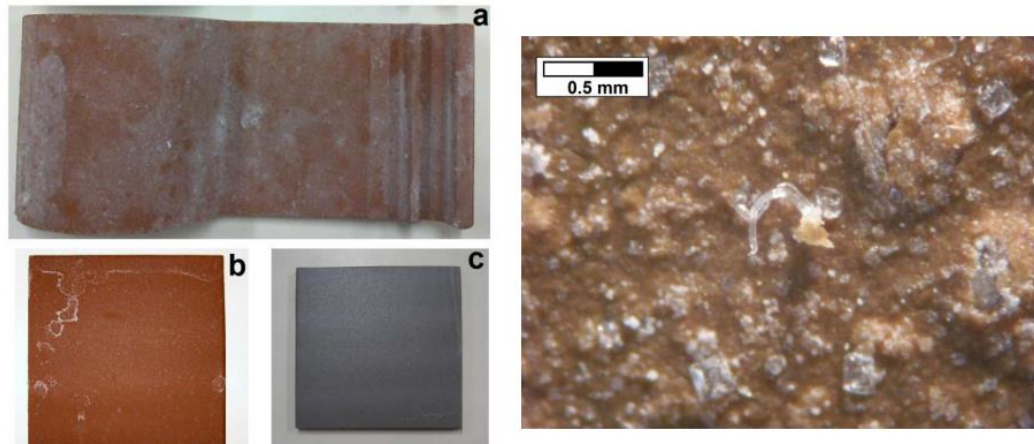


Figura 1. 3 Sales depositadas en tejas de arcilla cocida (Sena F., et al. 2013).

La contaminación atmosférica es una de las fuentes de sales que provocan eflorescencias en la superficie de un revestimiento (Morillas et al., 2015). Este tipo de eflorescencia parece un polvo blanco y es soluble en agua (Fig. 1.3). Con el tiempo, las sales se acumularán dentro del material poroso de manera que cuando el agua ingrese a la mampostería, ya sea por infiltraciones, lluvia o condensación, las disolverá permitiendo su migración dentro del material en varias direcciones. Las sales cristalizadas tenderán a acumularse donde se evapora el agua (Brito et al., 2020). La forma en que el agua se moverá a través de la mampostería estará influenciada por la estructura porosa de los diversos materiales que la componen. El lugar donde se evapore el agua depende de la porosidad del material, es decir, la distribución y el tamaño de los poros, la conectividad, etc. (Charola et al., 2015).

Los materiales de construcción se ven afectados negativamente por la contaminación atmosférica, no solo por las partículas en el aire sino también por los gases contaminantes de las áreas industriales y los motores de combustión (Matovic et al., 2000). Los gases combinados con agua de lluvia, condensación, temperatura, humedad, aerosoles y agentes en el medio ambiente dirigen la dispersión y deposición de contaminantes (Brito et al., 2020). Luego, la humedad relativa controla la adsorción de sustancias y su reacción con los componentes de los materiales (Bede, 2000). La estructura física también puede alterarse con el

crecimiento en el interior del material, dando como resultado agrietamiento, desagregación o aumento de volumen. La contaminación también es la fuente de algunas películas de deposición que desarrollan manchas de suciedad en las fachadas (Ausset et al., 2000).

1.4 Hidrofobicidad

La hidrofobicidad es la propiedad de repeler el agua en lugar de absorberla (Law, K.-Y., 2014). Esta se rige por la tensión interfacial entre el sólido y el líquido y las características geométricas de la superficie (Hosseini & Karapanagiotis, 2018). En otras palabras, se puede formar una interfaz sólida compuesta de agua y aire que aumenta la repelencia al agua de la superficie debido al área de contacto parcial de la gota de agua con el aire (Flores-Vivian et al., 2013). Al existir aire atrapado entre el espacio de separación de la superficie y la gota, la gota termina manteniendo una forma esférica. La hidrofobicidad se puede medir mediante el ángulo de contacto que forma la superficie y la gota, la cual tiene diferentes clasificaciones. Las hojas de Loto en la naturaleza muestran propiedades hidrofóbicas, las cuales se han estudiado para así poder desarrollar la hidrofobicidad siguiendo sus mismos principios (Law, K.-Y., 2014). Recientemente el desarrollo de superficies hidrofóbicas ha sido un tema de interés que ha recibido la atención de la comunidad científica, así como de la industria, debido al famoso efecto de autolimpieza. El estudio de las superficies de los materiales es un área de suma importancia, ya que se pueden desarrollar propiedades que ayuden a los materiales a tener un mejor desempeño. Existen diferentes tipos de superficies, en la figura 1.4 se muestran superficies hidrofílicas, hidrofóbicas y superhidrofóbicas. Debido a que hay muy pocos puntos de contacto en las superficies hidrofóbicas, superhidrofóbicas y superhidrofóbica, es muy fácil que la gota se desplace rodando sobre la superficie.

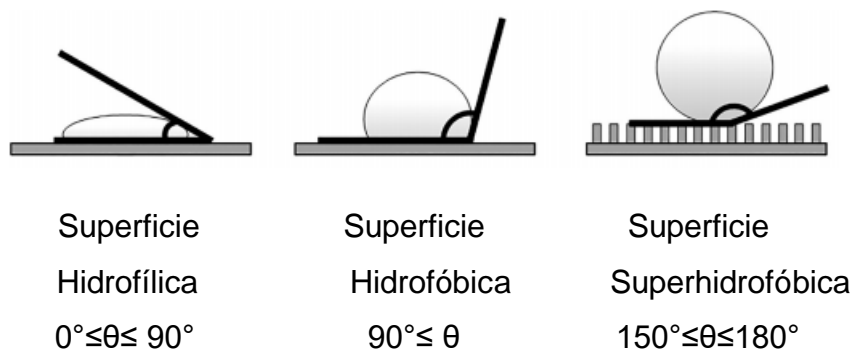


Figura 1. 4 Ángulo hidrofílico, hidrofóbico y superhidrofóbico superficiales donde θ es el ángulo de contacto (Flores-Vivian et al., 2013).

En un experimento de humectabilidad típico que utiliza el método del ángulo de contacto estático, se coloca una gota sobre una superficie. El modelo utilizado en este proyecto es el de Young-Laplace. Científicamente, representa el equilibrio que involucra la fuerza de tensión superficial y las fuerzas externas ejercidas sobre la gota de líquido, como la gravedad (Mahbubul, 2019). La ecuación de Young-Laplace usa la interfaz separada en los fluidos para describir el estado de equilibrio. Esta ecuación indica que la diferencia de presión a través de la interfaz es equivalente al producto de la curvatura multiplicado por la tensión de la superficie del líquido de gas (Neumann & Spelt, 1996).

El ángulo de contacto muestra el desempeño de los tratamientos superficiales, entre mayor sea el ángulo, mejor es la eficiencia del tratamiento. Para esto, el ángulo de contacto estático es solo la mitad de la ecuación.

Una gran cantidad de productos hidrofóbicos presentan una tensión superficial menor que el agua y al modificar el ángulo de contacto de la superficie tratada ayudan a evitar la humectabilidad o limitan la absorción de agua dentro de la superficie (Borsoi et al., 2020). De hecho, los productos hidrófobos son generalmente materiales no polares (repelen el agua), mientras que tienen afinidad con otros materiales no polares, lo que los hace atractivos para, por ejemplo, alcanos (grasas y aceites) y gases nobles (Ahmad et al., 218).

1.5 Intemperismo

Existen tres factores principales en el intemperismo, los cuales son la radiación solar (energía de la luz), temperatura y humedad. Estos factores en conjunto con otros factores como contaminantes, microorganismos, y lluvia ácida causan el intemperismo. La radiación proveniente del sol está compuesta de fotones que viajan por el espacio en forma de ondas.

La exposición de radiación muestra solamente cuanta radiación ha sido depositada en la superficie del material. La ley de Grothus-Draper establece que la luz debe ser absorbida por una sustancia química para que una reacción fotoquímica tenga lugar. En otras palabras, si la radiación puede penetrar el material, entonces puede cambiarlo. Sin embargo, eso significaría que las pinturas negras serían más propensas a absorber casi todas las longitudes de onda, y por ende degradarse más rápido. No obstante, la composición química de la pintura y ciertas longitudes de onda son las que determinan su degradación (Weathering Testing Guidebook, 2001).

Las estructuras moleculares que constituyen los diferentes tipos de polímeros son susceptibles a la radiación que puedan absorber. La cantidad de energía absorbida por una molécula debe exceder el enlace químico para causar una degradación (Hare et al., 1992). Si la radiación absorbida tiene más energía que la energía que mantiene unida la estructura molecular, se alterarán los enlaces poliméricos y comenzará la degradación.

1.5.1 Intemperismo natural

El intemperismo directo, también conocido como exposición natural o al aire libre, es definido como una exposición directa al sol y a otros elementos atmosféricos (ASTM G7). Esto normalmente se logra colocando especímenes en algún tipo de estante de exposición. Los estantes estándar normalmente están hechos de aluminio anodizado apuntando al sur (en el hemisferio norte) a un ángulo establecido. Los ángulos de exposición más comunes encontrados en la literatura científica son usualmente de 45° y 90°. Las exposiciones a 90° por lo general no proveen las condiciones más severas, pero muchas veces es de utilidad ya que este ángulo es usado comúnmente en los materiales en la vida cotidiana, tales como ventanas, pinturas, etc. Sin embargo, en esta investigación se expondrán a 45°, el ángulo más utilizado, adicionalmente las tejas de arcilla cocida son expuestas normalmente a aproximadamente a 20°, siendo este un ángulo cercano al de uso final.

Algunos factores por considerar pueden ser la ubicación de la exposición debido a las diferencias en la radiación ultravioleta (UV), el tiempo de humedad, la temperatura, los contaminantes y otros factores (Weathering Testing Guidebook, 2001). También se debe considerar que la radiación ultravioleta solar varía considerablemente en función de la época del año, lo puede causar grandes diferencias en la tasa aparente de degradación en muchos polímeros. En la norma ASTM D7 se establece que la definición de los períodos de exposición en términos de energía solar total o radiante solar ultravioleta puede reducir la variabilidad en los resultados de exposiciones separadas. Sin embargo, una limitación en las mediciones de radiación solar es que no reflejan los efectos de la temperatura y la humedad, que a menudo son tan importantes como la radiación solar.

Para obtener indicaciones más rápidas de la durabilidad al aire libre es recomendable realizar las exposiciones en lugares que reciben altos niveles de radiación solar, temperatura y humedad. Por lo general, estas condiciones se encuentran en los desiertos cálidos y en los climas subtropicales o tropicales.

Además, las exposiciones a menudo se llevan a cabo en áreas donde las muestras están sujetas a aire salino (en costas) o contaminantes industriales (Q-Lab, 2019).

La energía solar tiene una radiación con longitudes de onda entre 295 y 3000 nanómetros (nm). La capa de ozono en la estratósfera absorbe esencialmente y elimina toda la energía radiante por debajo de 295nm. Las longitudes de onda entre 295 y 3000nm son consideradas la luz ultravioleta del espectro solar. Según el ASTM 113-94, ultravioleta (UV) es la radiación para la cual las longitudes de onda de los componentes son más cortas que las de la radiación visible. La radiación visible se encuentra entre 400 y 800nm. En la tabla 1.2 se muestran los rangos de longitud de onda de la radiación solar (CIE Pub., 1989).

Tabla 1. 2 Rangos de longitud de onda que comprenden el espectro solar.

Nombre del Rango	Rango de longitud de onda	% del espectro solar
Ultravioleta (UV)	295-400nm	6.8
Visible (VIS)	400-800nm	55.4
Infrarrojo (IR)	800-2450nm	37.8

1.5.2 Intemperismo acelerado en cámara UV

Debido a que existe la necesidad de evaluaciones más rápidas de la resistencia de los materiales al intemperismo, los dispositivos con fuentes de luz artificial generalmente se usan para acelerar la degradación (Sousa et al., 2016). La aceleración de degradación se debe a que estos equipos están operando continuamente y a las condiciones de temperatura y humedad; tienen una mayor irradiancia que la radiación solar y no hay variaciones estacionales. y por las condiciones de temperatura y humedad. Estas condiciones pueden ser manipuladas para una pronta degradación. Algunas ventajas de este método son que se puede obtener una respetabilidad la cual es incontrolable al exponerse en el medio ambiente, los investigadores pueden realizar estudios del comportamiento específico de varios factores ambientales y cada uno se puede controlar independientemente (Q-Lab 2011).

Las cámaras UV pueden usarse para variar ciclos de luz y oscuridad, temperatura, condensación, rociado de agua y control de irradiancia. Existen diferentes tipos de lámparas, las lámparas UV-B emiten radiación por debajo de las longitudes de onda más cortas que las de la luz solar como se muestra en las figuras 1.5 y 1.6.

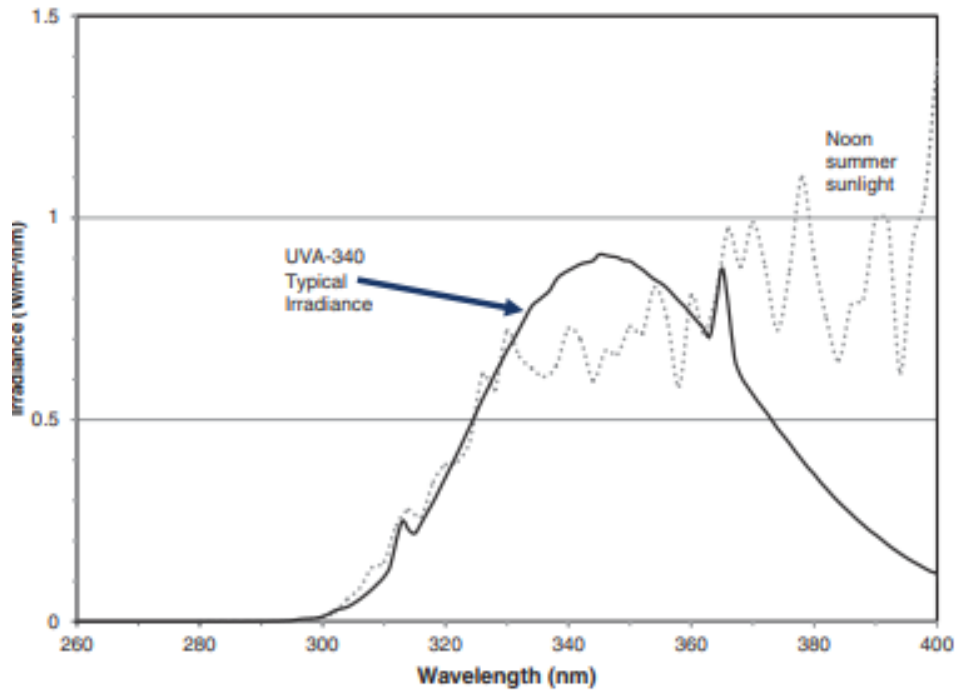


Figura 1. 5 Lámpara UVA-340 vs. luz solar (Q-Lab, 2019)

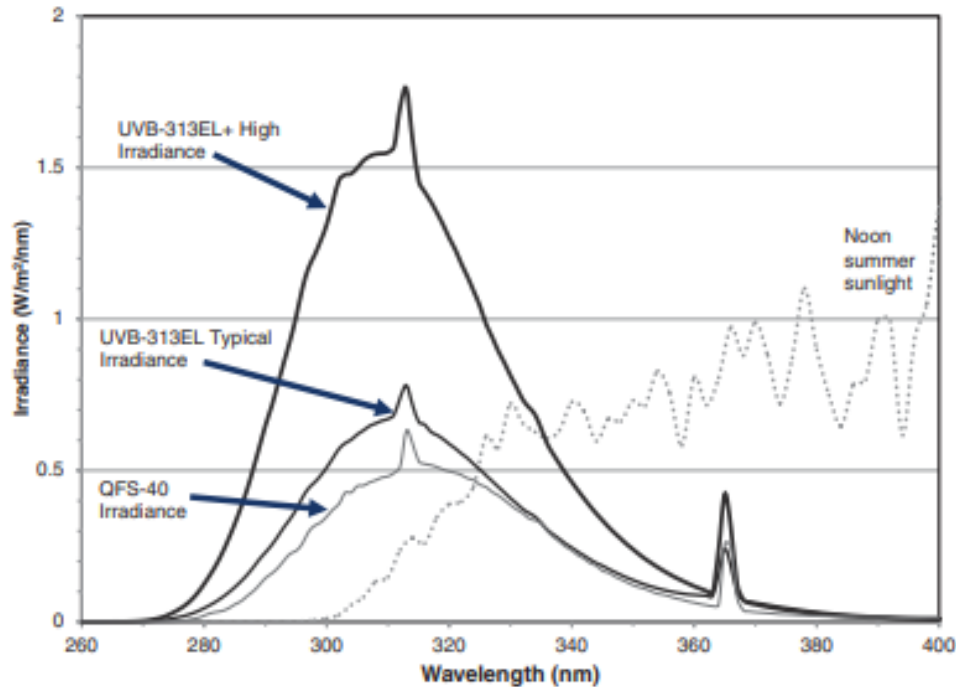


Figura 1. 6 Lámpara UV-B vs. luz solar (Q-Lab, 2019).

Debido a que todas las lámparas UV-B emiten longitudes de onda no naturales de UV que están por debajo del límite solar de 295nm, pueden producirse resultados anómalos. Por otro lado, las lámparas UV-A tienen emisiones máximas de 340-370nm, las cuales tienen una longitud de onda más similar a la radiación solar. Las lámparas UV-A tienen una correlación más cercana al intemperismo natural, sin embargo, los tiempos de prueba son más largos que los de una lámpara UV-B (Weathering Testing Guidebook, 2001).

En cuanto a la relación con el intemperismo natural, se han realizado estudios donde los climas más estudiados son los de Arizona y Florida. A continuación, en la figura 1.7, se muestra un mapa de la irradiación solar en México, con un promedio anual de 5.3 kWh/m² por día.

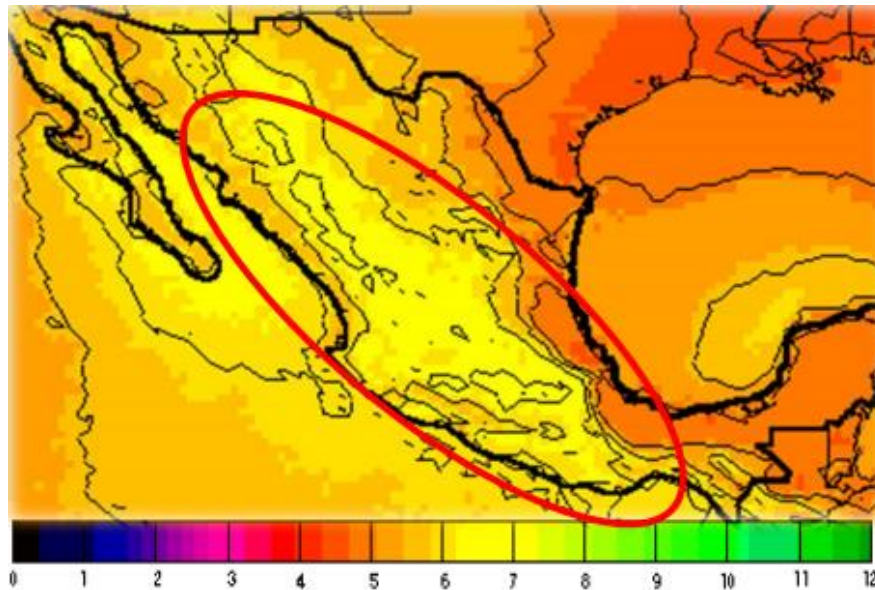


Figura 1. 7 Mapa de Irradiación solar en México (<http://www.conagua.gob.mx/>).

La exposición acelerada se lleva a cabo a 1.55 W/m^2 siendo esta una radiación mayor, que la natural para acelerar la degradación del material. Estos ambientes se ponen a prueba para evaluar la efectividad del tratamiento en condiciones adversas y para poder descartar variables que estén afectando el deterioro del recubrimiento.

La mampostería ornamental es afectada por distintos factores, tales como la radiación UV, los microorganismos y principalmente el agua, la cual facilita el transporte de agentes nocivos a su interior. La superficie de los materiales es un área de estudio que ha mostrado potencial para la investigación, esto se debe a que su protección puede mejorar su durabilidad y vida útil. Existe un amplio conocimiento acerca del deterioro de los materiales de construcción, sin embargo, la mampostería de arcilla cocida es poco estudiada. La prevención y mantenimiento de estos materiales ha traído consigo soluciones de las cuales es importante conocer sus ventajas y desventajas, mismas que serán vistas en el Capítulo 2.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES



2. CAPÍTULO II - ANTECEDENTES

2.1 Tratamientos preventivos para materiales de la construcción

El desarrollo de tratamientos de conservación se ha convertido en un tema de interés para la industria de la construcción, combatiendo diversos agentes de deterioro. Estos tratamientos se eligen dependiendo de los diferentes mecanismos para proteger la superficie del material, se distinguen tres enfoques (Sánchez, et al. 2018):

1. Impregnación hidrófoba.

Esta técnica es el resultado de impregnar o impregnarse; introducir partículas en la superficie de un material o el cuerpo, o mojar un cuerpo poroso. Se ha aceptado ampliamente que la impregnación hidrófoba no influye en la difusión del vapor de agua, permitiendo la entrada y salida de este a través de la capa repelente. Algunos beneficios de la impregnación hidrófoba son que podría tener menor influencia en el aspecto de la superficie, fácil aplicación y rentable (Bao, J. et al., 2020).

2. Sellado mediante resinas.

Las resinas son utilizadas principalmente para proteger químicamente al concreto. Algunas de sus ventajas son buena resistencia química, buena adhesión, baja contracción, y buena resistencia al intemperismo. Las principales desventajas de estos tratamientos radican en su baja durabilidad, escasa profundidad de penetración, baja hidrofobicidad, ductilidad y estabilidad térmica, propensos al agrietamiento (Pan et al., 2020). También, presentan algunas desventajas cuando se aplican, entre ellas, la mala penetración, interacción débil con el sustrato y una fuerte disminución de la permeabilidad al vapor de agua.

3. Tratamientos superficiales con recubrimientos poliméricos.

El recubrimiento forma una película de polímero continua que actúa como una barrera física para evitar que las sustancias corrosivas penetren en el sustrato cementoso. Hay varios tipos de recubrimientos superficiales, incluidos los recubrimientos poliméricos tradicionales, los recubrimientos nanocompuestos de

polímero / arcilla y los recubrimientos cementosos. Algunas de sus desventajas son sus complicados métodos de producción, daños al medio ambiente y elevados costos (Suarez-Martínez et al., 2018).

Algunas de las soluciones más utilizadas específicamente en mampostería consisten en hacer barreras físicas y químicas (Franzoni et al., 2011). En el caso de las barreras físicas, consisten en realizar un corte horizontal en el muro e introducir una lámina de material no poroso para bloquear la humedad. En el pasado se usaban hojas de plomo, sustituidas más tarde por las de plástico, mientras que ahora se utilizan membranas impermeabilizantes. Las barreras químicas, consisten en inyectar líquidos especiales a presión, a través de una serie de agujeros en la pared. La función de estos líquidos es la de impermeabilizar los poros y los capilares, bloqueando así el ascenso del agua. Uno de los límites de esta solución es la dificultad de impregnar la mampostería de forma homogénea y continua.

Sin embargo, estas barreras son prohibidas en algunos lugares, como en Italia, ya que aumenta la vulnerabilidad sísmica estructural. Otros métodos que han surgido para la prevención del deterioro de la mampostería son los tratamientos superficiales aplicados poco después de ser colocados, siendo unos de los más eficientes los tratamientos base nanopartículas.

2.2 Nanomateriales para la conservación de edificaciones

La nanotecnología se puede definir como la comprensión, el control y la reestructuración de la materia en el orden de los nanómetros (es decir, menos de 100 nm) para crear materiales con propiedades y funciones fundamentalmente nuevas (NSTS, 2007). Esta fue concebida con una visión para mejorar nuestra comprensión y control de la materia a nanoescala. Permite cambios a nivel molecular para optimizar el comportamiento de los materiales, tales como mayor resistencia mecánica, mayor durabilidad y menor impacto ambiental. En la actualidad, se han incorporado a los productos comerciales materiales basados en nanopartículas (NPs), ya que desarrollan propiedades hidrófobas y autolimpiantes que promueven características notables frente a los agentes ambientales en comparación con los materiales de recubrimiento convencionales, mostrando un

alto rendimiento y alta eficiencia energética (Boostani et al., 2016). Algunos ejemplos de NPs incluyen de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y SiO_2 para consolidación, NPs hidrofóbicas de SiO_2 , NPs de TiO_2 para autolimpieza y efecto biocida (Ivask et al., 2012), así como NPs metálicas biocidas (Carrillo-González et al., 2016). Al utilizarse NP de SiO_2 , comúnmente se adicionan de componentes bioactivos como biocidas orgánicos para lograr esta inhibición (Eyssautier-Chuine, S. et al., 2014). Entre estos se encuentran nanomateriales fotocatalíticos, tales como el TiO_2 y ZnO . La fotocatalisis es una reacción fotoquímica que involucra la absorción de luz ultravioleta por parte de un catalizador o sustrato consistente en un material semiconductor que acelera la velocidad de descomposición de un compuesto determinado. Las nanopartículas metálicas también se incorporan a estos compuestos y actúan como biocidas (Hosseini et al., 2018). Se han desarrollado tratamientos multifuncionales (es decir, propiedades consolidantes, hidrófobas y biocidas) mediante la adición de NP de CuO o Ag . Los NP de óxido de cobre y plata muestran algunas ventajas prometedoras como una alternativa económica a otros agentes biocidas. Las nanopartículas de TiO_2 y ZnO tienen como desventaja que solo son efectivas al estar expuestas a rayos UV, en cambio las partículas metálicas actúan independientemente de que se presente oscuridad o luz. Las nanopartículas de Ag tienen beneficios relacionados con su estabilidad, ya que existe una liberación controlada de las especies de biocidas (Young, M. et al., 2014).

Existen diversos tratamientos superficiales con efectos combinados superhidrofóbicos y biocidas. Se han propuesto diversos NP para el tratamiento de materiales inorgánicos porosos en relación con los recubrimientos biológicos, en función de la repelencia al agua, la toxicidad, los efectos fotoquímicos (fotodegradación e hidrofilia), o combinaciones de estos. Pero todos presentan áreas de mejoramiento como lo es la reducción de concentraciones. La plata muestra resultados prometedores, sin embargo, se han encontrado estudios que muestran la posible toxicidad al ser humano. El problema recurrente con los materiales fotocatalíticos aparte de necesitar luz para poder funcionar, es su escasa duración.

2.3 Recubrimientos base nanopartículas de silicio

Debido a la demanda de tratamientos preventivos, se han desarrollado diversas soluciones en respuesta a esta problemática. Mediante la formación de una capa protectora, la aplicación de tratamientos hidrófobos pretende reducir mayoritariamente la absorción de agua, y así, proteger la superficie tratada de las posibles alteraciones físico-químicas y biológicas inducidas por la presencia de agua. Estos recubrimientos superficiales dificultan la penetración de partículas ambientales perjudiciales (por ejemplo, contaminantes y sales) en la superficie tratada.

Para esto, los compuestos orgánicos de silicio, como los silanos, siloxanos, resinas de silicio y silicanatos, se encuentran entre los productos hidrófobos más utilizados (Borsoi, 2020). La aplicación de productos obtenidos por una ruta sol-gel basados en SiO_2 es un área de estudio ampliamente conocida, sin embargo debe ser examinada más a fondo, debido a que hay pocos estudios que evalúan su desempeño global y no presentan un desempeño integral (Li, R. et al., 2018; Wu, G. et al., 2019; Zhang, X. et al., 2018). Las nanopartículas de silicio han demostrado resultados prometedores en distintos sustratos creando una superficie hidrofóbica. Se ha reportado que ángulos de contacto superiores a 90° incrementan la vida útil de los materiales, con absorciones de agua que disminuyen más del 95% (Zarzuela R. 2017). La naturaleza hidrofóbica de los recubrimientos de silicio se debe a la presencia de grupos CH_3 , según lo confirmado por las mediciones de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (Beirami, K. et al., 2020; Li, R. et al., 2018; She, W. et al., 2020; Wu, W. et al., 2019). Estos tratamientos son ampliamente utilizados debido a su fácil aplicación y obtención, reducen significativamente su tasa de absorción, algunos tienen bajo impacto en su estética. La mayoría de ellos carecen de estudios de durabilidad a la intemperie a largo plazo (Borsoi, G. et al., 2020). Por estas razones se busca un tratamiento que incorpore todas estas variables. Diversos autores han mostrado resultados prometedores con estas nanopartículas, sin embargo, cuando se obtienen superficies superhidrofóbicas, las concentraciones de nanopartículas llegan a ser altas, y,

además, se obtienen cambios de color significativos. Estos tratamientos pueden ser usados solamente en superficies donde no sea importante el cambio de aspecto. A continuación se muestra la tabla 2.1 con los resultados obtenidos de varios científicos que han trabajado con nanopartículas de silicio orientados a tratamientos para la conservación de diferentes materiales.

Tabla 2. 1 Tratamientos superficiales base nanopartículas de silicio.

Sustrato	Ángulo de contacto inicial	Durabilidad	Cambio de color significativo	Autor
Piedra	128°	Si se evaluó	No hubo cambio	(Elhaddad et al., 2018)
Piedra	No se evaluó	Si se evaluó	Si hubo cambio	(Orowloski et al., 2020)
Tejas de Arcilla Cocida	140°	Si se evaluó	Si hubo cambio	(Carrascosa et al., 2016)
Tejas de Arcilla Cocida	50° -100°	Si se evaluó	Si se evaluó	(Liu et al., 2020)
Polimérico (PES)	150°	No evaluada	Si hubo cambio	(Zhang et al., 2018)
Mortero de Cemento	119°	No evaluada	No evaluada	(Ran et al., 2018)
Mortero de cemento	160°	Si se evaluó	No hubo cambio	(Cruz-Moreno, 2019)
Concreto	130°	Si se evaluó	No evaluada	(Barnat-Hunek et al., 2020)

Estos tratamientos pueden reducir la permeabilidad de los materiales, prevenir el ingreso del agua y el ingreso de sustancias agresivas como cloruros, retardar la carbonatación, y previenen el ataque por sulfatos (Pan et al., 2017; Orowloski et al.,

2020; Barnat-Hunek et al., 2020). Adicionalmente, los tratamientos hidrofóbicos presentan la inhibición del crecimiento de microorganismos (Carrascosa et al., 2016; Cruz-Moreno, 2020). En la síntesis de tratamientos base silicio, uno de los precursores más utilizados es el Tetraetilortosilicato o también conocido como tetraetoxisilano (TEOS). Este compuesto tiene varias ventajas tales como:

- (1) Una viscosidad baja y un tamaño molecular pequeño que le permite penetrar profundamente en el sustrato del material.
- (2) Los subproductos de TEOS no son tóxicos (agua y etanol) lo que lo hace amigable con el medio ambiente y seguro para los humanos.
- (3) El gel de sílice tiene una excelente compatibilidad con distintos sustratos y buena estabilidad en ambientes exteriores.
- (4) El TEOS no bloqueará todos los poros abiertos y solo reduce parcialmente la permeabilidad al aire.
- (5) No tiene efectos secundarios en relación con el tratamiento y el medio ambiente, porque se oxidará en dióxido de carbono y agua en el aire.

Para mejorar la eficiencia de los materiales, existen distintas técnicas tales como la modificación de la superficie de las nanopartículas, o en otras palabras su funcionalización.

2.4 Funcionalización de nanopartículas

La modificación de la superficie de las nanopartículas inorgánicas ha atraído una gran atención porque produce una excelente integración y una interfaz mejorada entre las nanopartículas y los materiales de construcción (Kango et al., 2013). Realizando la funcionalización de las nanopartículas se aumenta la rugosidad de las nanopartículas, así, se obtienen superficies superhidrofóbicas con patrones de rugosidad de menor tamaño (Flores-Vivian et al. 2013). Las nanopartículas inorgánicas modificadas combinan las funcionalidades de las matrices poliméricas, que incluyen bajo peso y fácil adaptabilidad, con las características únicas del modificador de superficies. Los nanocompuestos obtenidos mediante la

incorporación de este tipo de materiales pueden conducir a mejoras en varias áreas, como propiedades ópticas, mecánicas, eléctricas, magnéticas, reológicas y retardantes del fuego (Kango et al., 2013).

La modificación de la superficie por adsorción de dispersantes poliméricos es uno de los métodos más simples para mejorar el comportamiento de dispersión de nanopartículas en sistemas acuosos. Se puede observar un ejemplo de este procedimiento en la figura 2.1. Las nanopartículas hidrófilas se pueden dispersar en disolventes orgánicos altamente polares usando dispersantes poliméricos aniónicos o catiónicos. Estos dispersantes generan fuerzas repulsivas estéricas entre las cadenas de polímero y aumentan la carga superficial, lo que resulta en una mejor dispersión de las nanopartículas (Kango et al., 2013).



Figura 2. 1 Esquema de la funcionalización de nanopartículas base silicio. (Cruz-Moreno, 2019)

El objetivo final es obtener superficies hidrófugas a través de dos efectos: la mejora de la rugosidad superficial y la funcionalización hidrofóbica de las nanopartículas (Ferri et al., 2011).

2.5 Durabilidad de tratamientos y sus retos

Los materiales hidrofóbicos se encuentran entre los tratamientos más utilizados para la construcción, reducen significativamente la absorción de agua y tienen un impacto mínimo en las propiedades estéticas. Estos materiales han sido ampliamente utilizados debido a su alta resistencia a los procesos de oxidación, radiación UV y ambiente de pH extremo (Borsoi et al., 2018). La pérdida de hidrofobicidad se atribuye al efecto sinérgico de los agentes atmosféricos (por ejemplo, variaciones higrotérmicas, radiación solar, lluvia, contaminantes atmosféricos, entre los principales). La acumulación de partículas atmosféricas con propiedades hidrófilas en la superficie también tiene un papel importante en el proceso de degradación de la superficie (Borsoi et al., 2018). Por otra parte, la fotooxidación, inducida por la radiación ultravioleta y la degradación de los enlaces Si – O pueden provocar la pérdida de adhesión, el amarilleo y una reducción del brillo de la superficie (Maranhão et al., 2010).

Aunque estos productos tienen una efectividad comprobada, su durabilidad a la intemperie a largo plazo aún no se ha estudiado completamente. Pocos trabajos han investigado la degradación y la durabilidad de las NP de SiO₂. En estos se han presentado altas concentraciones de nanopartículas de hasta el 12 wt% (porcentaje de nanopartículas utilizado en un vehiculizador) en durabilidad a largo plazo (Elhaddad et al., 2018). Elhaddad et al. desarrollaron y evaluaron tratamientos comerciales a largo plazo en un periodo de 3 años. Obtuvieron buenos resultados, pero como se mencionó anteriormente, se utilizaron concentraciones muy altas de los tratamientos. Las concentraciones más comunes encontradas en la literatura se encuentran dentro del 2-6% (Zhang et al., 2018; Carrascosa et al., 2016; Pan et al., 2017; Yu et al., 2019; Wu et al., 2019; Qi et al., 2021; Mitran et al., 2021).

También se ha procedido a evaluar los tratamientos en estudios más recientes, utilizando como herramienta cámaras UV de envejecimiento acelerado. Fuying Yu et al. procedieron a envejecer tratamientos compuestos de SiO₂ funcionalizado

tomando en cuenta que la hidrofobicidad y el antienviejecimiento son dos características clave que se buscan en la industria de los recubrimientos. Mencionan que es de gran importancia en el desarrollo de materiales autolimpiables para aplicaciones en exteriores. Para esto la evaluación se llevó a cabo durante 720h, que es equivalente a aproximadamente menos de un año en el clima de Florida (Q-Lab, 2019) lo que no se considera como evaluación a largo plazo.

Por otro lado, para evaluar la durabilidad, Borsoi et al. (2020) caracterizaron las propiedades de transporte de humedad (absorción de agua, secado y permeabilidad al vapor de agua) de muestras no tratadas y tratadas. Fueron evaluadas mediante envejecimiento artificial con ciclos higrotérmicos (congelación-descongelación y calor-frío). Se comprobó que las propiedades hidrofóbicas mejoran la durabilidad también en este aspecto y se observó que los siloxanos tienen un papel importante en la durabilidad. En este estudio también se puede observar concentraciones más bajas que las que se encuentran normalmente en la literatura científica.

Hoy en día la variedad de productos consolidantes, hidrófobos y biocidas, están disponibles comercialmente y se reportan en la literatura científica (Doehne et al., 2010). Sin embargo, están plagados de un rendimiento limitado y desventajas como el agrietamiento, la efectividad de corta duración, la escasa profundidad de penetración, la baja adherencia, la baja afinidad química, el cambio de coloración y el alto contenido de COV (Hosseini et al., 2018).

CAPÍTULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL



3. CAPÍTULO III - DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se presenta el desarrollo experimental realizado para la elaboración de este trabajo, el cual se divide en 2 etapas. La primera etapa consta de la caracterización física y química de los materiales y tratamientos. Esto nos ayudará a comprender los cambios que conlleva la mampostería así como para evaluar la efectividad del tratamiento y determinar su vida útil. La segunda etapa consta de la exposición de las muestras a distintos ambientes, uno natural y otro controlado en laboratorio. El deterioro causado por estos ambientes nos permite tener una mejor comprensión de los factores que contribuyen más al deterioro de los tratamientos.

3.1 Etapa I. Caracterización fisicoquímica

Esta etapa consta de la caracterización de los materiales y los tratamientos antes de ser expuestos a intemperismo en los ambientes elegidos, obteniendo así una referencia para observar los daños causados después del periodo de exposición.

3.1.1 Síntesis y funcionalización de las nanopartículas base silicio

En este trabajo se utilizaron dos síntesis establecidas de un trabajo previo (Cruz-Moreno, 2020). En resumen, el método sol-gel para la obtención de las NF consistió en colocar alcohol etílico en un matraz de tres bocas con agitación vigorosa en un sistema de reflujo a 70°C. En este punto se adicionó el tetraetilortosilicato y se mantuvo en agitación durante 30 min. Cumplido este período de tiempo se incorporó el hidróxido de amonio, y se dejó reaccionar durante 30 min. Posteriormente, se colocó lentamente el agua destilada y se continuó la reacción por 60 min. A partir de este momento, se incorporó 1,1,3,3- tetrametildisiloxano lentamente y se dejó reaccionar por 120 min para su posterior deshidratación y modificación superficial incorporando ácido nítrico. El ácido nítrico solo se incorporó en la fabricación de NFA, para las NFB no se utilizó. Finalmente, se adicionó cuidadosamente gota a gota el hidróxido de amonio para la obtención del producto, el cual se llevó a una estufa por 24 horas a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ para eliminar la mayor cantidad de solventes y agua presente en el gel. Las NF se caracterizaron por medio de IR, DRX, y TEM para determinar los grupos funcionales presentes y su morfología.

3.1.2 Caracterización físico-química de las NF

Se realizó una caracterización de las nanopartículas de silicio (NFA y NFB) para confirmar que el tratamiento sintetizado cumpla con las características deseadas y validar que se haya realizado la síntesis correctamente.

3.1.2.1 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La morfología de las NFA y NFB fue analizada mediante TEM, estimando así su tamaño de partículas. Para esto se debe contar con polvos no mayores de un par de miles de ángstroms. Se coloca una placa fotográfica o una pantalla fluorescente detrás del objeto para registrar la imagen aumentada. El equipo utilizado es un microscopio electrónico de transmisión marca Hitachi, modelo 7700, de bajo voltaje (40-120 kV) con alto contraste y alta resolución especializado para muestras de materiales sensibles. Las imágenes obtenidas contienen información sobre la geometría, cristalografías, estructuras y composición química de la zona de la muestra donde se origina la señal.

3.1.2.2 Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR)

Se determinaron los grupos funcionales presentes en los tratamientos. La evaluación se llevó a cabo en un equipo Thermo Electron Nicolet 380, con un rango de frecuencia de 500 – 4000 cm^{-1} . Las muestras fueron analizadas en estado líquido.

3.1.2.3 Difracción de rayos x (DRX)

La caracterización por medio de Difracción de Rayos X se empleó para los polvos de NFA y NFB, en un equipo XPERT Pro MRD con el propósito de identificar las fases presentes del material, y la composición de éste.

3.1.3 Caracterización de los tratamientos comerciales

La caracterización de los tratamientos comerciales se llevó a cabo solamente con la técnica de Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR), para observar la composición química de éstos y así determinar sus ventajas y desventajas.

3.1.4 Obtención de especímenes

Se utilizaron tejas de fabricación industrial, estilo portuguesa color rojo de 41 x 25 cm² de arcilla cocida como sustrato. Las tejas fueron cortadas en secciones de 4 x 4 cm², donde se delimitó un área de estudio de 2.7 x 2.7 cm², sellando el resto de la superficie del espécimen como se muestra en la Figura 3.1.



Figura 3. 1 Obtención de los especímenes.

Para la caracterización se realizaron FT-IR en un medio líquido y uno sólido. Para el medio sólido, el espécimen fue molido; y para el líquido, el polvo molido fue dispersado en agua.

3.1.5 Aplicación de los tratamientos

La aplicación de los productos en las muestras de arcilla se realizó con una brocha de espuma de poliuretano, en dos capas. La aplicación fue la misma para los diferentes tratamientos y se procedió de la siguiente manera:

1. Preparación de la superficie de los especímenes. La superficie debe estar sana y completamente seca. Limpia de polvo, libre de pinturas, de aceite y/o barnices, manchas, eflorescencias y residuos de morteros. De lo contrario, se debe realizar una limpieza con adecuados detergentes o mediante chorro abrasivo ligero, limpieza con vapor o limpieza con agua a alta presión.

2. Tratar previamente la superficie con cepillo de cerdas duras, y posteriormente aplicar un chorro de agua a presión.
3. La aplicación se impregnó por medio de una brocha de espuma dos veces por cara del espécimen para asegurar una mayor penetración.
4. El intervalo de tiempo varía entre cada tratamiento según especificaciones de su ficha técnica. El tratamiento sintetizado en laboratorio se aplica con un intervalo de 30 min entre capa.

3.1.6 Tratamientos superficiales utilizados

Para la experimentación de las tejas expuestas a 2 años en un ambiente natural, se utilizaron 6 piezas individuales que fueron divididas en 3 secciones longitudinales cada una. Sobre cada sección se aplicó el tratamiento superficial utilizando productos comerciales y dispersiones elaboradas en laboratorio. También, en cada pieza se incluyó una sección de referencia sin tratamiento. A continuación, en la tabla 3.1, se describen las características de cada sección:

Tabla 3. 1 Tratamientos aplicados a los especímenes.

Tratamiento	Nomenclatura	Descripción
1	REF	Referencia o sección sin tratamiento.
2	CA	Producto comercial impermeabilizante incoloro a base de resina de silicona vehiculizada en solvente, que ofrece protección hidrófuga contra la penetración de agua de lluvia a fachadas o estructuras porosas expuestas a la intemperie, sin cambiar el aspecto original de las superficies.
3	CB	Producto comercial repelente al agua, protege hasta varios milímetros de profundidad, elaborado de silicón y aditivos. Protege del agua a muros de concreto prefabricado, piedra, recubiertos con texturizado o estuco. Ideal para materiales pétreos como cantera, granito, terrazo, barro, mármol no pulido, etc.
4	NFB	Nanopartículas base silicio funcionalizadas hidratadas sintetizadas en laboratorio, protege el material dándole propiedades superhidrofóbicas.
5	SX	Recubrimiento no comercial de 90% siloxanos, crea una capa superhidrofóbica.
6	NFA	Nanopartículas base silicio funcionalizadas deshidratadas sintetizadas en laboratorio, protege el material dándole propiedades superhidrofóbicas.

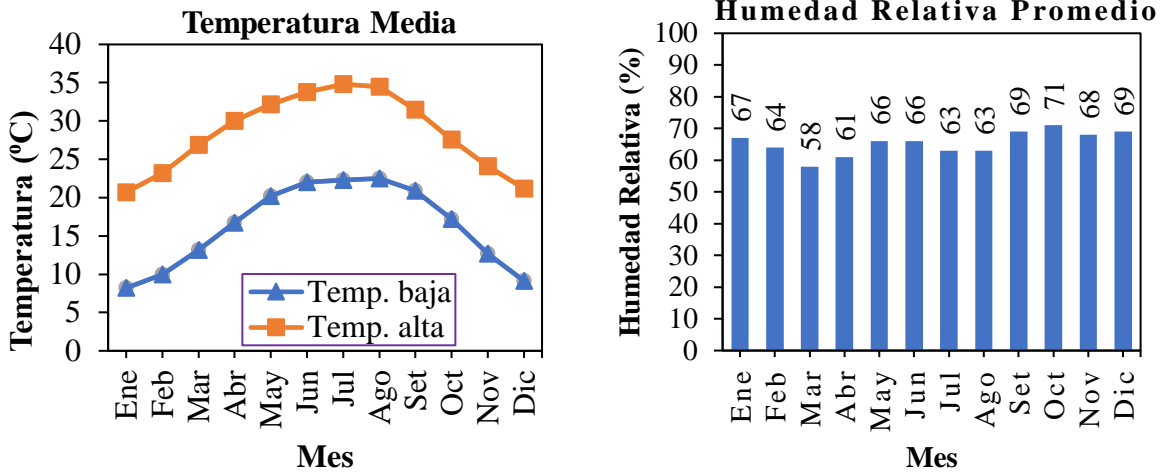
Las piezas tratadas en tejas enteras fueron expuestas al clima de la zona metropolitana el 17 de noviembre del 2017. La inclinación de las tejas fue de aproximadamente 35° , representando la inclinación en la que se colocan normalmente en los techos. Sin embargo, también se evaluaron muestras de $4 \times 4 \text{ cm}^2$ tomadas de las tejas, mismas que se colocaron en una estructura de aluminio a 45° apuntando hacia el sur según lo establecido en la norma ASTM D1435 – 13 y como se muestra en la figura 3.3.



Figura 3. 3 Exposición natural en estructura diseñada según la normativa ASTM D1435.

Las características más importantes del ambiente de exposición natural se muestran en las Figuras 3.4.

1)



2)

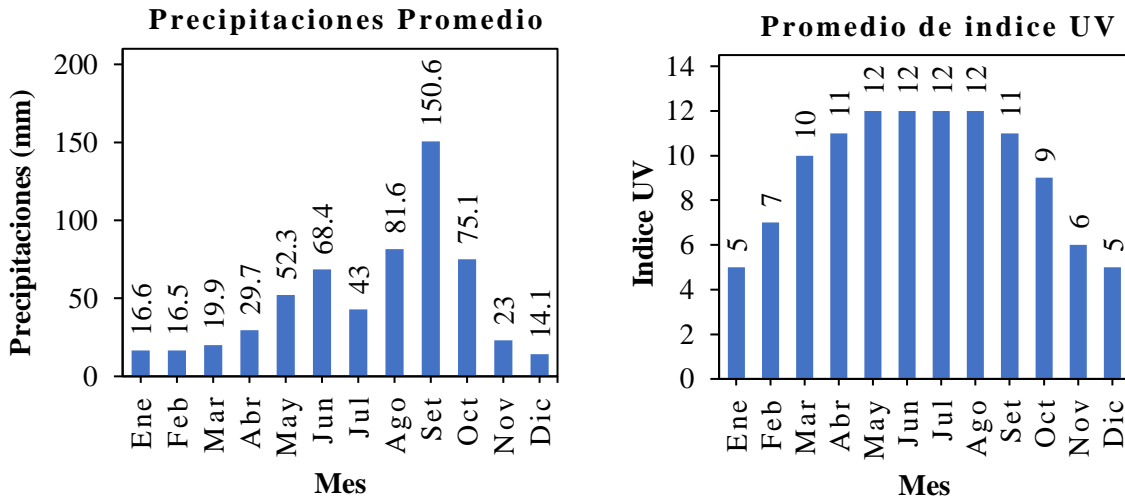


Figura 3. 4 Promedios de temperatura, humedad relativa del clima de exposición (1) Promedios de precipitación y radiación UV del clima de exposición (2).

3.2.1.2 Intemperismo acelerado en cámara UV

De igual manera, la evaluación de la durabilidad se realizó usando una cámara de envejecimiento acelerado (Rayos UV), QUV Accelerated Weathering Tester (Figura

3.6). La cámara QUV es un equipo que permite la exposición de los materiales a ciclos alternos de luz ultravioleta y humedad. La simulación en laboratorio de los efectos dañinos de la luz solar es proporcionada por lámparas UV fluorescentes, que se alternan con la exposición a la humedad causada por la condensación constante de agua desionizada a 50 °C. Los ciclos a los que fueron expuestas las muestras se seleccionaron de acuerdo a la norma ASTM G151 alternando 8h con radiación UV a 60 ° C (ciclo seco) y 4 h sin radiación UV a 50 ° C y humedad (ciclo húmedo) como se muestra en la tabla 3.2.

Tabla 3. 2 Condiciones del Ciclo 6 de intemperismo acelerado al que se expusieron las tejas.

	Función	Irradiancia (W/m²)	Temp. (°C)	Tiempo (h:min)
1	UV	1.55	60	08:00
2	Condensación	N/A	50	04:00

Las lámparas fluorescentes utilizadas en la cámara QUV mostrada en la figura 3.5, son del tipo UVA-340, proporcionando una irradiancia de 1.55 W/m².



Figura 3. 5 Entorno de exposición acelerada en cámara Q-UV. La colocación de las muestras son para efectos meramente ilustrativos.

Se prepararon lotes de muestras para 500, 1000 y 2000 h de exposición en la cámara Q-UV.

3.2.2 Apariencia óptica según estándares colorimétricos

Para evaluar la apariencia óptica, la diferencia de color total (ΔE^*) se determinó utilizando el equipo Datacolor CHECK, siguiendo el procedimiento e interpretación de resultados según el manual y de acuerdo a la norma ASTM D2244-2016. Se usó la escala CIEL*a*b*, donde las mediciones colorimétricas son realizadas de forma comparativa, en muestras tratadas y no tratadas. La diferencia de color (ΔE^*) se determinó con la ecuación 1.

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (1)$$

Donde:

ΔL^* = diferencia en luz y oscuridad (+ = más luminoso, - = más oscuro)

Δa^* = diferencia en rojo y verde (+ = más rojo, - = más verde)

Δb^* = diferencia en amarillo y azul (+ = más amarillo, - = más azul)

ΔE^* = diferencia total de color

L^* , a^* y b^* son las coordenadas estándares de la escala CIELab color space 1976.

3.2.3 Determinación de la hidrofobicidad

Para evaluar el comportamiento de la hidrofobicidad en las superficies de las tejas se usó un sistema de análisis de gota consistente en un equipo D5425 Expert Kruss y agua destilada, siguiendo la norma ASTM D7334 - 08 para la medición del ángulo de contacto. Las muestras se midieron a 23 ± 2 °C y con una HR $\geq 50\%$. Se usó un volumen de gota de 6 μ L. Se realizaron dos mediciones de ángulo (una en cada punto de caída) de cada una de las tres gotas que fueron depositadas sobre la muestra. Los ángulos de contacto con mediciones significativamente diferentes en dos bordes fueron eliminados y la prueba se repitió en dichos casos. El ángulo de contacto para el espécimen fue el promedio de los seis valores medidos.

3.2.4 Microscopia electrónica de barrido

La identificación microestructural se realizó por medio de la técnica de microscopía electrónica de barrido (usualmente conocido como SEM) se realizó a un voltaje de aceleración de 10.0 kV en un Microscopio Electrónico de Barrido con un equipo JSM-6490LV. Con este equipo se determinó la morfología de las tejas después de 2 años de exposición y de una teja sin exposición para observar los cambios ocurridos en la microestructura. Antes del análisis, las muestras se recubrieron con oro, para mejorar la resolución de la imagen.

3.2.5 Caracterización FT-IR

Se determinaron los grupos funcionales presentes en la superficie de las tejas para identificar si los recubrimientos aún contaban con los grupos funcionales responsables de la hidrofobicidad. La evaluación se llevó a cabo en un equipo Thermo Electron Nicolet 380, con un rango de frecuencia de 500 – 4000 cm^{-1} . Para esto se procedió a desbastar mecánicamente la parte tratada de la teja y los polvos recolectados fueron secados a 60°C por 24 horas.

3.2.6 Determinación de la sortividad

La tasa de absorción de agua se determinó de acuerdo con el procedimiento descrito en la norma ASTM C 1585. En las muestras de 40 mm x 40 mm x 10 mm se aplicó un sello además de un impermeabilizante dejando libre un área de estudio de 27mm x 27mm. Se colocaron 3 especímenes de cada tratamiento en la cámara ambiental a una temperatura de 50 ± 2 °C y HR de $80 \pm 3\%$ durante 3 días para después colocarlas en un recipiente durante 15 días y así redistribuir la humedad. Para cada muestra, una superficie estaba en contacto con agua en una bandeja poco profunda como se muestra en la figura 3.6.

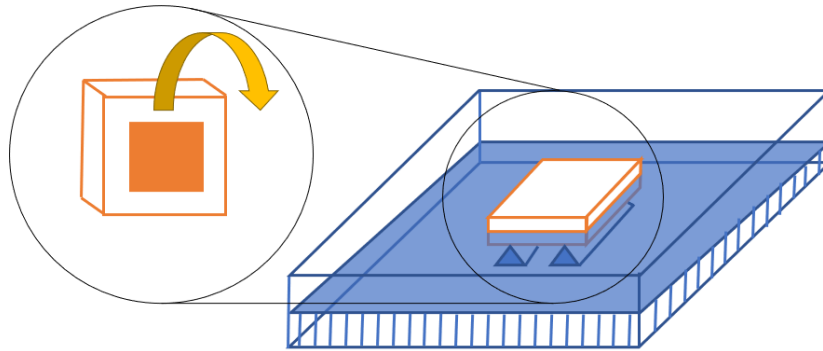


Figura 3. 6 Configuración de la prueba de sortividad.

La absorción de agua a través de la superficie del fondo fue medida indirectamente mediante el registro del aumento de masa de las muestras. Para determinar la tasa de absorción se utilizaron las ecuaciones siguientes (eq. 2 y 3):

Absorción Inicial:

$$I = S_i = \sqrt{t} + b \text{ (se utilizan puntos medidos hasta 6 h)} \quad r = 0.98 \quad (2)$$

Absorción Secundaria:

$$I = S_s = \sqrt{t} + b \text{ (se utilizan los puntos medidos después del primer día)} \quad r = 0.98 \quad (3)$$

Las tejas expuestas a 24M de exposición natural no fueron cortadas, por este motivo no se realizaron las pruebas de sortividad, ya que la superficie de estos especímenes es curvo y no plano como el de las muestras a 3, 4 y 6 meses, sin embargo, se obtuvieron micrografías del microscopio electrónico de barrido para estudiar cualitativamente la superficie de las mismas.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN



CAPITULO IV - RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El siguiente capítulo se divide en 3 secciones. La primera sección consta de la caracterización de los tratamientos utilizados, determinando la morfología del tratamiento sintetizado, así como los grupos funcionales de los tratamientos. Las otras dos secciones están destinadas a describir el comportamiento en los dos ambientes de exposición. Un ambiente natural ubicado en la ciudad de Monterrey Nuevo León; y uno acelerado, en la cámara Q-UV. En relación con los diferentes ambientes de exposición, se ha registrado en la literatura ambientes extremos los cuales son comparados con el intemperismo acelerado. Al final de este Capítulo se hace una breve comparación y análisis de los tratamientos utilizados para así discutir su efectividad.

4.1 Caracterización físico-química de NF

En la siguiente sección se presentan los resultados obtenidos de la primera etapa experimental de esta investigación. Esta consta de la caracterización físico-química de las nanopartículas que fueron sintetizadas en laboratorio por el método de sol-gel, esto con el fin de conocer su morfología y verificar su correcta obtención.

4.1.1 Microscopía electrónica de transmisión (MET)

La morfología de las nanopartículas funcionalizadas, NFA y NFB, se analizó primeramente por medio MET. En la Fig. 4.1 se constata que se forman partículas amorfas con un diámetro de aproximadamente 20-30 nm, Además, presentan aglomeraciones debido a la preparación de las muestras.

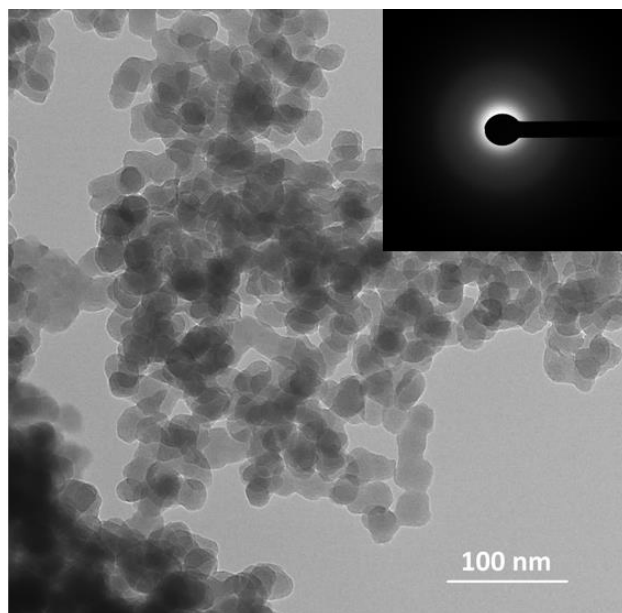


Figura 4. 1 Imagen de MET de muestra de NF y patrón de difracción.

Se logró sintetizar tamaños deseados menores a 100nm, y se comprobó con los patrones de difracción de electrones que es un compuesto amorfo (She et al., 2020; Cruz-moreno et al., 2020). Se considera solo una imagen ya que las nanopartículas NFA y NFB presentaron resultados muy semejantes.

4.1.3 Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier

En la figura 4.2, se puede observar el espectro de infrarrojo de las nanopartículas de silicio, evidenciando los grupos funcionales del tratamiento sintetizado. Los picos localizados en el rango de $3500 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ corresponden a las vibraciones características de los enlaces O-H y C-H pertenecientes a los reactivos empleados como dispersantes.

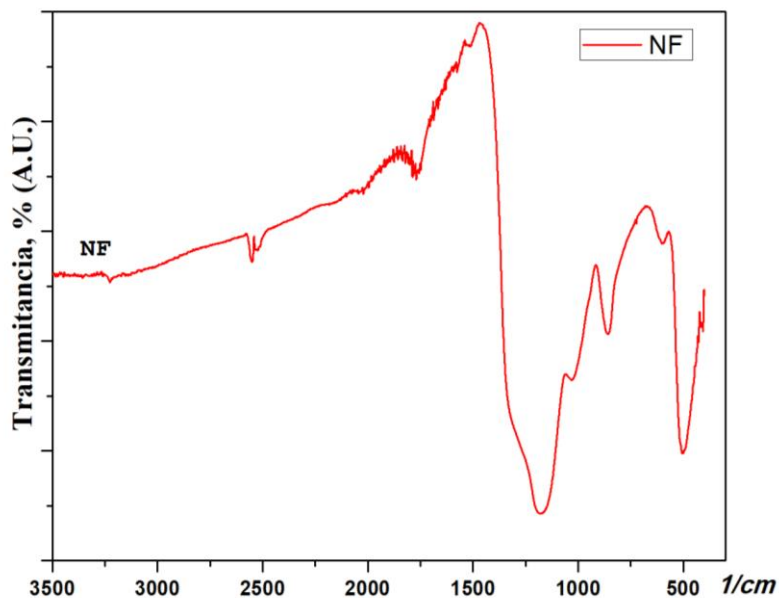


Figura 4. 2 Espectro de infrarrojo de las NFA.

Por otra parte, los picos localizados en las longitudes de 2552, 1780, 1334, 1390 cm^{-1} , pertenecen a las vibraciones de los radicales C-H, CH_3 y Si-O- CH_3 , siendo el Si- CH_3 y Si-O- CH_3 los encargados de brindar el efecto hidrofóbico del tratamiento. Estos picos han sido registrados también en diversos tratamientos hidrofóbicos y superhidrofóbicos a base de nanopartículas de silicio (Beirami, K. et al., 2020; Li, R. et al., 2018; She, W. et al., 2020; Wu, W. et al., 2019). Así se comprueba que el tratamiento fue sintetizado correctamente.

4.1.4 Difracción de rayos X

En la figura 4.3, se muestra el espectro de difracción de rayos X de las NF sintetizadas (ambas muestran un patrón de difracción muy similar). Se puede observar el ángulo característico del silicio en 22.5° .

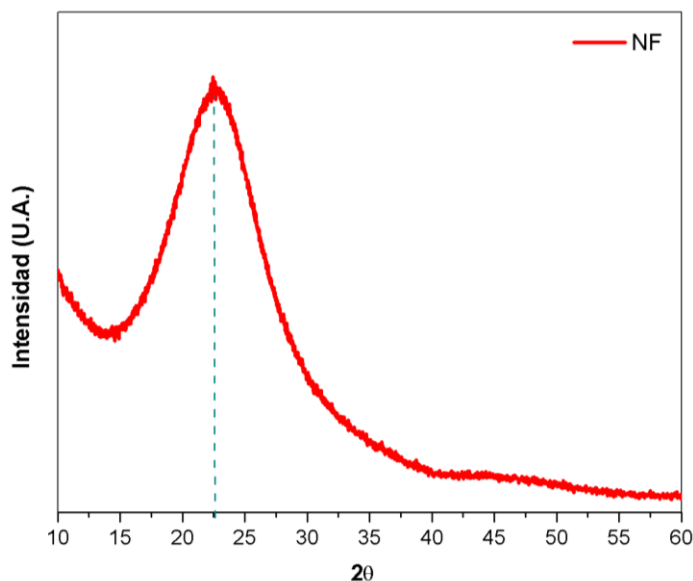


Figura 4. 3 Espectro de difracción de rayos X de las NF.

Este espectro confirma nuevamente la composición amorfa de las nanopartículas. Concuera con lo registrado por otros autores con respecto a la sílice en estado amorfo (Beirami, 2020; Fajardo et al., 2015).

4.1.2 Caracterización de los productos comerciales

En esta sección se presentan los resultados de caracterización obtenidos de los productos comerciales empleados para esta investigación, la cual consta de la caracterización físico-química de los productos comerciales denominados CA y CB.

4.1.2.1 Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier

Los tratamientos comerciales fueron caracterizados por medio de FTIR como se muestra en la figura 4.4. Se puede observar en los espectros picos característicos del silicio, lo cual muestra que también son tratamientos base silicio. Así mismo, se confirmó el medio dispersante; en el tratamiento CA, se observan picos alrededor

de 3000 cm^{-1} correspondientes a solventes o compuestos orgánicos volátiles, mientras que en el tratamiento CB se pueden observar picos característicos de OH en el rango de $3700 - 3100\text{ cm}^{-1}$ correspondientes al agua. También se pueden observar radicales CH_3 localizados en 1253 y 1264 cm^{-1} en el tratamiento A y B respectivamente. También exhiben picos en el rango de 2960 cm^{-1} característicos del CH_3 (She, W., et al., 2020).

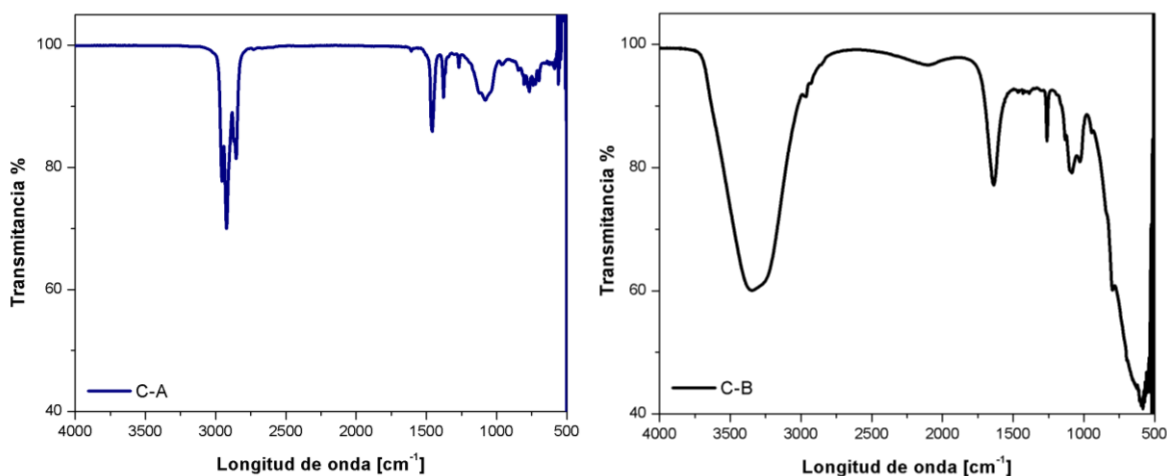


Figura 4. 4 FTIR del tratamiento comercial A (izquierda) y del tratamiento comercial B (derecha).

Por medio de los espectros de FTIR se logran contemplar algunas desventajas y observaciones de los tratamientos comerciales, tales como el contenido de COV en el tratamiento A, siendo este peligroso y dañino para el medio ambiente (Nguyen, et al., 2018). Así mismo, se observó que el tratamiento B es similar al que sintetizamos en laboratorio. Con relación a nuestro recubrimiento, se puede observar que todos los tratamientos son a base de silicio, vehiculizados en solventes y agua, siendo el agua menos costosa, no tienen un efecto negativo sobre la salud humana y es menos dañino para el medio ambiente (Ho J., et al., 2018; Nguyen, et al., 2018).

4.1.2.3 Caracterización de tejas de Arcilla Cocida

La caracterización de la superficie de las tejas de arcilla se llevó mediante FTIR, en medios líquidos (Ref-L) y sólidos (Ref-S), para identificar los grupos funcionales presentes en la teja como se muestra en la figura 4.5.

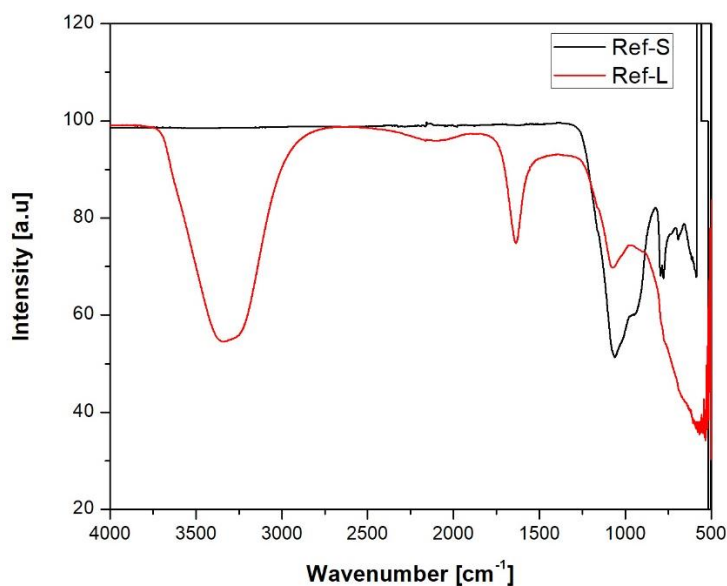


Figura 4. 5 FT-IR del tratamiento comercial A

Se observa que los grupos funcionales se constituyeron principalmente de silicio. Los picos característicos del silicio se encuentran en el rango de 1250 – 800 cm^{-1} . Al igual que los tratamientos, en la superficie de la teja se presentaron grupos funcionales con vibraciones correspondientes al CH_3 , que se presentan como un ligero brazo en 1250 cm^{-1} . Esto evidencia que la teja podría traer un recubrimiento hidrofóbico en la superficie aplicado desde la fábrica.

4.2 Exposición en ambiente Natural

En la siguiente sección se describen y discuten los resultados obtenidos de la caracterización de los materiales expuestos a un ambiente natural, la cual se realizó mediante apariencia óptica según estándares colorimétricos, ángulo de contacto, y sortividad, esto con la finalidad de monitorear el comportamiento de los tratamientos y evaluar su durabilidad. Los resultados se dividen en mediciones a corto y largo plazo. Las tejas evaluadas a largo plazo fueron tratadas y posteriormente expuestas a 24 meses (24M) como se muestra en la figura 4.6. En la imagen se presenta la apariencia de las tejas de arcilla obtenida después de 24M de exposición ambiental (azotea del Instituto de Ingeniería Civil UANL). Los números indican las diferentes secciones con los tratamientos descritos en el apartado 3.1.5.



Figura 4. 6 Imagen de los especímenes 24M después de la aplicación de los tratamientos.

4.2.1 Apariencia óptica según estándares colorimétricos

Las mediciones de colorimetría fueron usadas para evaluar las modificaciones estéticas que sufrieron las tejas debido a la exposición ambiental y fueron realizadas de forma comparativa, en muestras tratadas y no tratadas. La diferencia de color (ΔE^*) a 2 años de exposición se determinó con la ecuación 1 descrita en el apartado 3.2.2. Los cambios ópticos causados por el envejecimiento natural y la influencia del ambiente en las muestras tratadas se presentan en la figura 4.7. En este gráfico se presentan dos límites; la diferencia de color (ΔE^*) entre 2 y 3.5 es la que comúnmente es percibida por el ojo humano (Tennent and Townsend, 1984b) y el

límite de diferencia de color permitido para edificaciones de interés histórico: $\Delta E^* > 5$ (García et al., 2012).

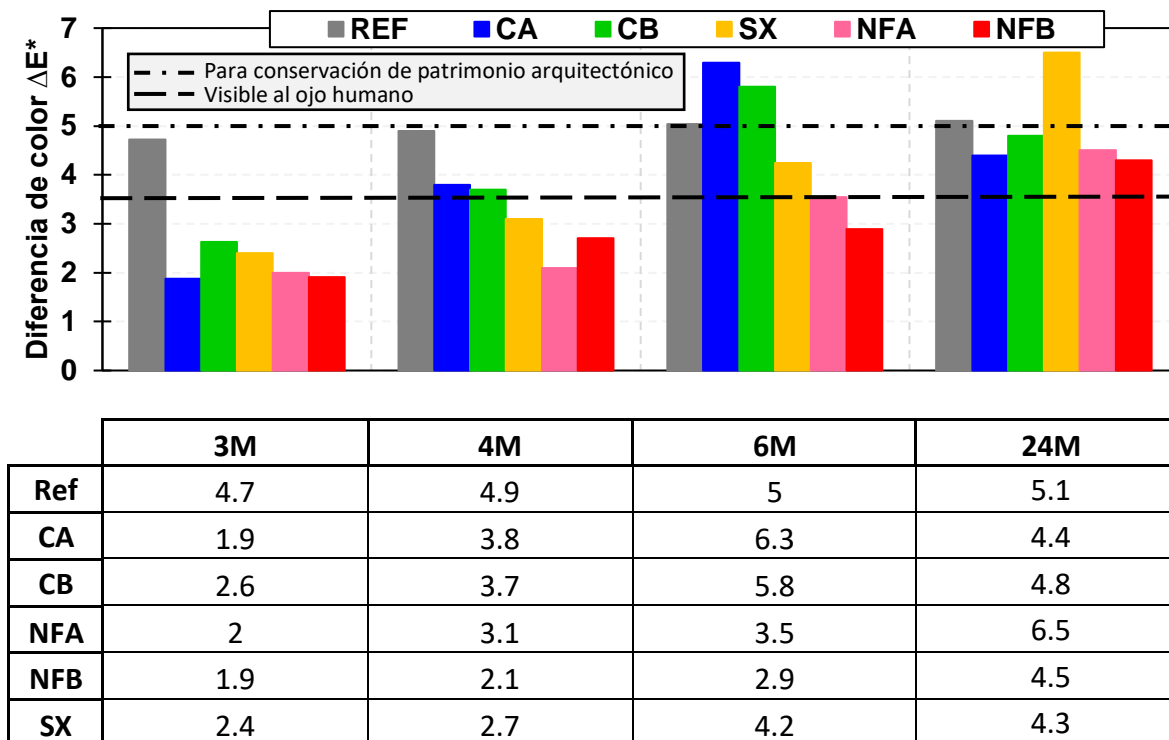


Figura 4. 7 Diferencia de color total ΔE^* de muestras de arcilla cocida tratadas a diferentes edades de exposición.

De manera general, en la figura 4.7 se muestra un cambio de color que incrementa con el envejecimiento de los especímenes, debido a la exposición en el medio ambiente. Como también se puede constatar en la figura 4.7, las superficies de las tejas con tratamientos comerciales (CA y CB) mostraron un cambio de coloración significativo después de 6M de envejecimiento natural en comparación a la referencia. Cabe destacar que las muestras tratadas con NF visualmente presentaron un ligero cambio de aspecto, más nunca superaron el límite de diferencia de color permitido para edificaciones de interés histórico (García et al. 2012). La diferencia de color (ΔE^*) fue mayor en el tratamiento con siloxanos que visualmente se oscureció, se hicieron visibles estos cambios debido a la baja L^*

(coordenada de luminosidad; + = más luminoso, - = más oscuro) del sustrato evaluado. Esto puede atribuirse a que la concentración de este polímero fue la mayor en comparación a los demás tratamientos, siendo ésta del 90% mientras que las NF tienen una concentración del 0.1%, haciendo su deterioro más notable. Por otra parte, estudios de tratamientos de siloxanos han mostrado que los cambios de color visibles y medidos son causados por el crecimiento biológico, la deposición de partículas y la formación de costras negras en las superficies, que conducen a un oscurecimiento gradual, así como a un cambio significativo del aspecto óptico (Orlowsky, et al., 2020). Los tratamientos NF sintetizados obtuvieron un cambio de coloración mínimo, como consecuencia del ligero blanqueamiento (valores positivos para ΔL^*) inducido por el tratamiento. Esto puede deberse a que bajo la radiación UV, los enlaces moleculares de los polímeros pueden romperse con los radicales libres generados, lo que conduce a la descoloración de los polímeros (Yu, et al., 2020). Por consiguiente, estos cambios podrían ser aceptables para estos tipos de materiales de la construcción ya que $\Delta E^* < 5$ es el aceptable para edificaciones de interés históricos (García et al. 2012).

2.2 Medición de la hidrofobicidad

Los resultados del ángulo de contacto estático se presentan en la figura 4.8, donde varios tratamientos lograron crear una superficie hidrofóbica y solo 2 lograron conservarla después de 24M.

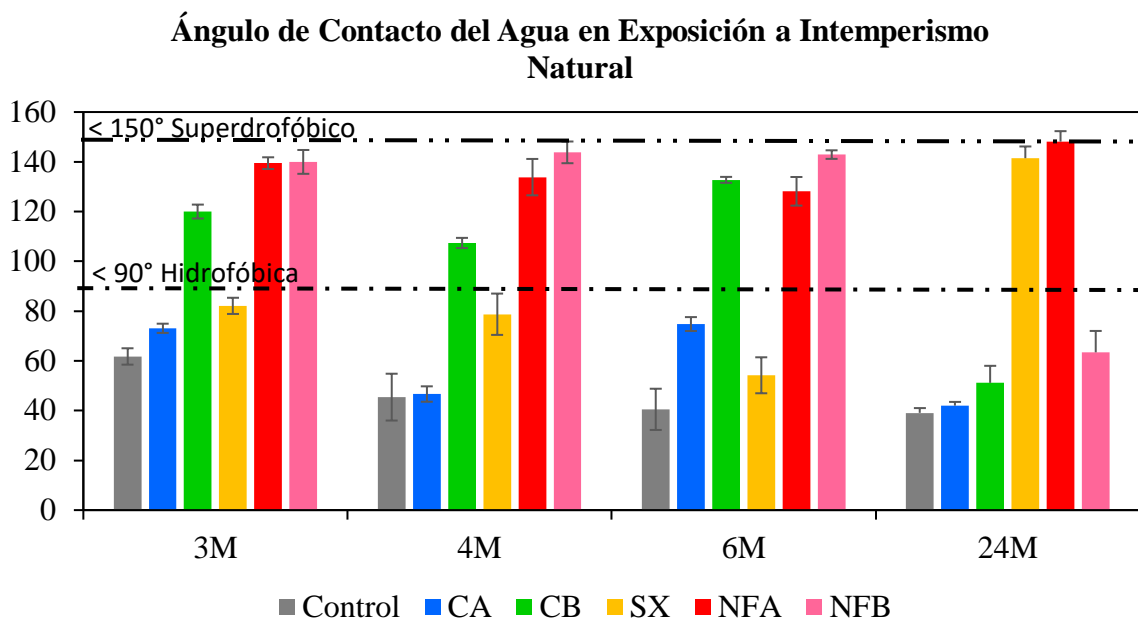


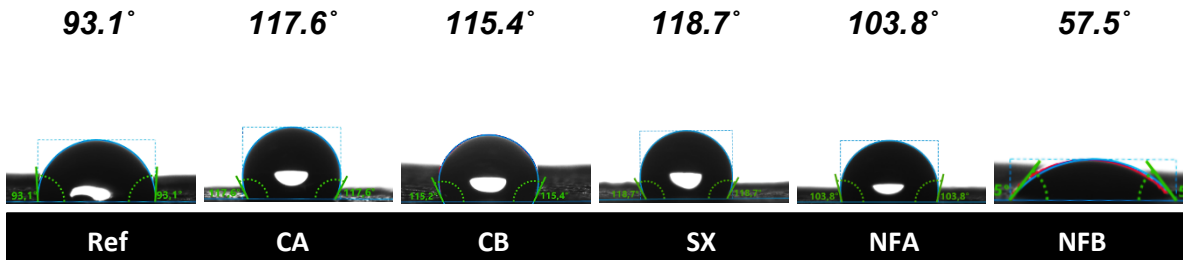
Figura 4. 8 Ángulo de contacto en muestras de arcilla cocida con diferentes tratamientos a diferentes edades.

Como se puede constatar de la figura, el ángulo de contacto en los tratamientos comerciales y NFB, fue disminuyendo conforme pasó el tiempo, perdiendo totalmente la hidrofobicidad. Por otro lado, los tratamientos NFA y SX conservaron su hidrofobicidad. La pérdida de hidrofobicidad se atribuye al efecto sinérgico de los agentes atmosféricos (por ejemplo, variaciones higrotérmicas, radiación solar, lluvia, contaminantes atmosféricos), pero sobre todo a la acumulación de partículas atmosféricas con propiedades hidrófilas en la superficie, que también tienen un papel importante en el proceso de degradación de la misma (Borsoi et al., 2018). Por otra parte, la fotooxidación, inducida por la radiación ultravioleta y la degradación de los enlaces Si – O, puede provocar la pérdida de adhesión, el amarilleo y una reducción del brillo de la superficie (Maranhão et al., 2010). La pérdida de hidrofobicidad expone al material a los diversos tipos de deterioro

promovidos por el agua, dejando al material indefenso ante los agentes químicos agresivos presentes en la atmósfera. Adicionalmente, la humedad puede acumularse en el material promoviendo el desarrollo de biomasa (Carrascosa et al., 2016). Los resultados positivos de la diferencia de color en el tratamiento comercial CA se desprecian al haberse perdido el efecto hidrofóbico que se buscaba, el cual era “sellar, impermeabilizar y repeler el agua” de diversos materiales de construcción.

Las figuras 4.9 muestran imágenes de los ángulos de contacto estático de muestras tratadas y no tratadas antes y 24 meses (24M) después de su exposición al intemperismo natural. Cuando el ángulo de contacto es mayor de 90°, la superficie se considera hidrófoba o repelente al agua; de lo contrario, se considera hidrófilo (Liu, et al., 2020). Las superficies con ángulos mayores a 150° como la NFA (2) que se observa en la figura 4.9, se consideran superhidrofóbicas, las cuales son capaces de brindar al sustrato propiedades autolimpiantes (Fernández-Cañete, 2013).

1)



2)

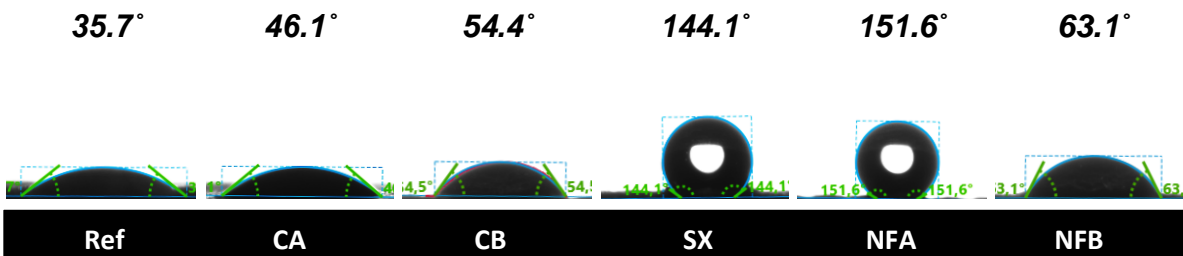


Figura 4. 9 Ángulo de contacto sin exposición (1) y después de 24 meses de exposición en ambiente industrial (2).

Los tratamientos aplicados deben producir hidrofobicidad en la superficie de la muestra de arcilla cocida tratada, lo cual se logró en todos los tratamientos, excepto el NFB, el cual con el tiempo fue obteniendo mayores valores. Esto puede deberse a que la teja ya contaba con un tratamiento de fábrica, como fue posible constatar en la figura 4.9, donde se obtuvo un ángulo de contacto mayor a 90° . La mala interacción de estos tratamientos puede interferir a edades tempranas. En las muestras tratadas con siloxanos y NFA, el agua no mostró adherencia o absorción aún después de 24M.

4.2.3 Microscopía electrónica de barrido

Los efectos del medio de exposición en el sustrato de los diferentes tratamientos se observaron con SEM, y los resultados se muestran en la Fig. 4.10 y 4.11.

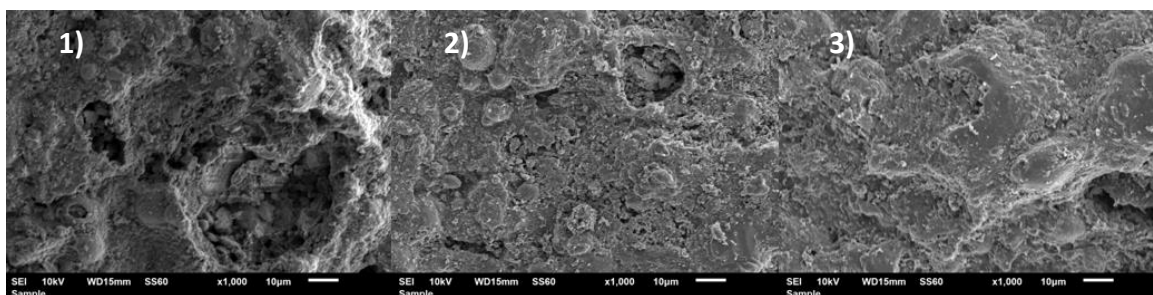


Figura 4. 10 Micrografía de teja de arcilla cocida a 24 meses de exposición ambiental: (1) Referencia sin tratamiento; (2) CA; (3) CB.

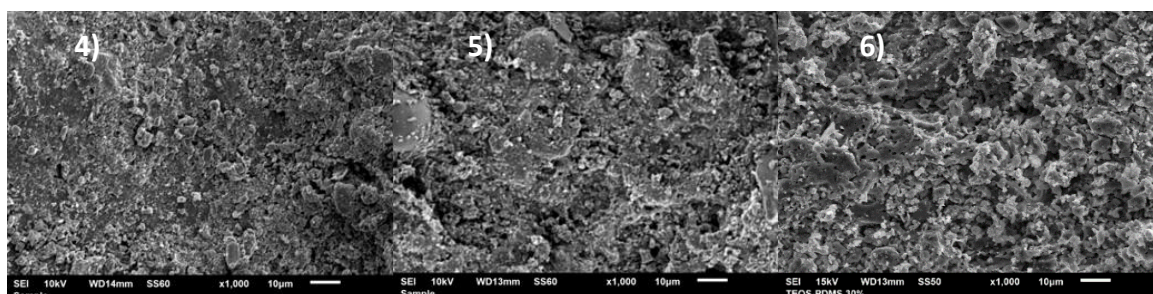


Figura 4. 11 Micrografía de teja de arcilla cocida; (4) SX, (5) NFA a 24 meses de exposición ambiental y (6) teja de referencia sin exposición ambiental.

En las imágenes 4 y 5 se puede observar una morfología similar a la de la muestra 6 sin exposición. Por otro lado, en las tejas con tratamiento superficial comercial (CA

y CB), así como en la teja sin recubrimiento, se observan superficies más lisas y con mayor cantidad de porosidades. La rugosidad de la superficie se conserva en las tejas que aún presentan hidrofobicidad, lo que da como resultado un mayor ángulo de contacto con el agua (Wu, G., et al., 2019). La muestra sin tratamiento después de 2 años (imagen 1) evidencia un deterioro mayor al de todas las tejas, con porosidades más grandes y una superficie más irregular en comparación con las otras tejas. Se puede observar cualitativamente en las micrografías una pérdida de rugosidad que es más notable en las tejas que ya no presentan la protección de sus tratamientos, lo que se puede deber al deterioro físico-químico del material.

4.2.4 Sortividad

Los resultados en la tabla 4.1, muestran la tasa inicial y secundaria de absorción de las muestras tratadas. La tasa inicial se redujo considerablemente después de la aplicación de los productos hidrófobos.

Tabla 4. 1 Resultados promedio de la tasa de absorción del agua, en muestras tratadas y no tratadas sin exposición al medio ambiente.

		Tasa de absorción, x 10 ⁻⁴ mm/s ^{1/2}					
		REF	CA	CB	SX	NFA	NFB
0M	Inicial	216.2	37.7	39.3	196.6	28.0	57.9
	Secundaria	14.6	18.3	29.7	14.4	19.5	22.5
3M	Inicial	310.5	24.9	39.3	320.1	13.9	25.6
	Secundaria	17.6	19.5	29.7	11.6	19.9	29.5
6M	Inicial	297.9	27.8	12.3	168.0	16.4	28.4
	Secundaria	15.2	25.6	21.8	10.6	35.7	26.3

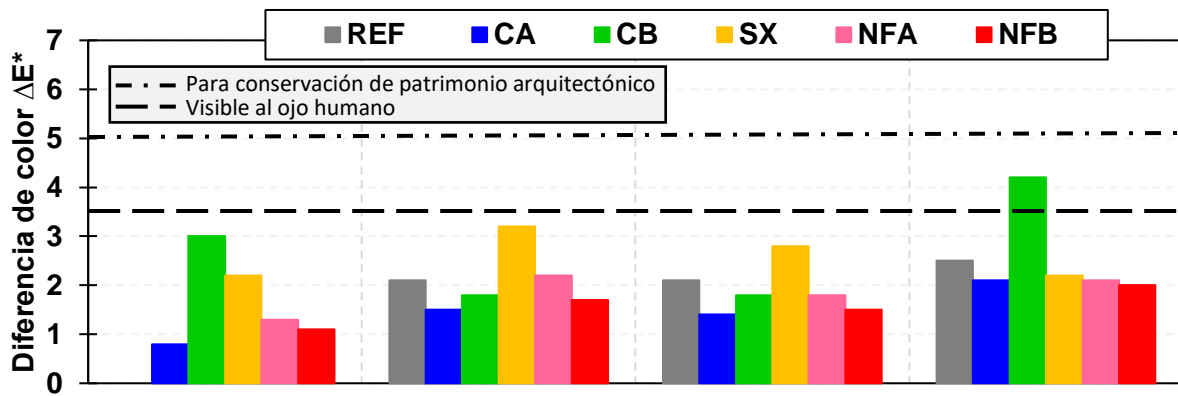
La absorción secundaria es similar en todos los casos como se muestra en la tabla 4.1, donde se cuenta con una tasa de absorción similar. La tasa de absorción inicial de agua se redujo un orden de magnitud en todos los tratamientos menos en el SX, después de ser expuestos a 2000h en la cámara UV. Los siloxanos mostraron una

reducción mínima, lo que concuerda con publicaciones recientes, donde establecen que estos tipos de tratamientos no son efectivos para superficies inmersas en agua o bien presiones superiores a 120 kgf/m^2 (Pan et al., 2017). Los tratamientos utilizados rigen en función a ley de Cassie-Baxter con altos ángulos de contacto estáticos en donde se minimiza el área de contacto entre una gota de agua y una superficie (Zimmermann, J., 2007). En el caso de la teja sin tratamiento, la teja absorbió agua continuamente debido a la atracción capilar. En las superficies modificadas, como lo son las tejas con nanopartículas de silicio funcionalizadas (NFA y NFB), se restringe el ingreso del agua debido al aire atrapado dentro de sus espacios, reducen las tensiones superficiales y generan un efecto hidrófobo (She, W., et al, 2020; Cruz-Moreno, D., et. al 2020). Por lo tanto, las superficies tratadas exhiben una resistencia al ingreso del agua.

4.3 Exposición en ambiente Acelerado

4.3.1 Apariencia óptica según estándares colorimétricos

Los especímenes se expusieron a intemperismo acelerado en la cámara QUV con las especificaciones mencionadas en el apartado 3.2.1.2. Los cambios de color a distintos períodos de tiempo fueron evaluados y se presentan los resultados en la figura 4.12.



	0h	500h	1000h	2000h
Ref.	0.0	2.1	2.5	2.1
CA	0.8	1.5	1.4	2.1
CB	3.0	1.8	1.8	4.2
NFA	1.3	2.2	1.8	2.1
NFB	1.1	1.7	1.5	2.0
SX	2.2	3.2	2.8	2.2

Figura 4. 12 Resultados de colorimetría obtenidos de tejas expuestas a un ambiente acelerado

Instantes después de la aplicación del tratamiento, solo las muestras con el tratamiento CB fueron las que presentaron el mayor cambio de color. Los otros tratamientos no mostraron cambios visuales ni significativos del color. Aquí podemos observar que la exposición de rayos UV provocó cambios en el tratamiento CB, afectando ligeramente las coordenadas L^* y b^* . Esto se puede deber a la concentración del tratamiento, o al deterioro mencionado anteriormente en el apartado 4.2.1 por Yu, et al. En comparación con los tratamientos expuestos al medio ambiente, estas muestras exhiben un cambio de color menor debido a que el ambiente controlado promovió solo la exposición a la radiación UV, temperatura y humedad (agua destilada). En contraste, en el ambiente natural se encuentran compuestos que pueden modificar significativamente la apariencia de las tejas tales como el polvo, microorganismos, hollín, y otros agentes contaminantes.

4.3.2 Medición de la hidrofobicidad

La hidrofobicidad fue evaluada a intervalos de 500h de exposición hasta completar las 2000h. Los resultados se presentan en la Figura 4.13, donde se observa como algunos tratamientos pierden la hidrofobicidad y otros la mantienen.

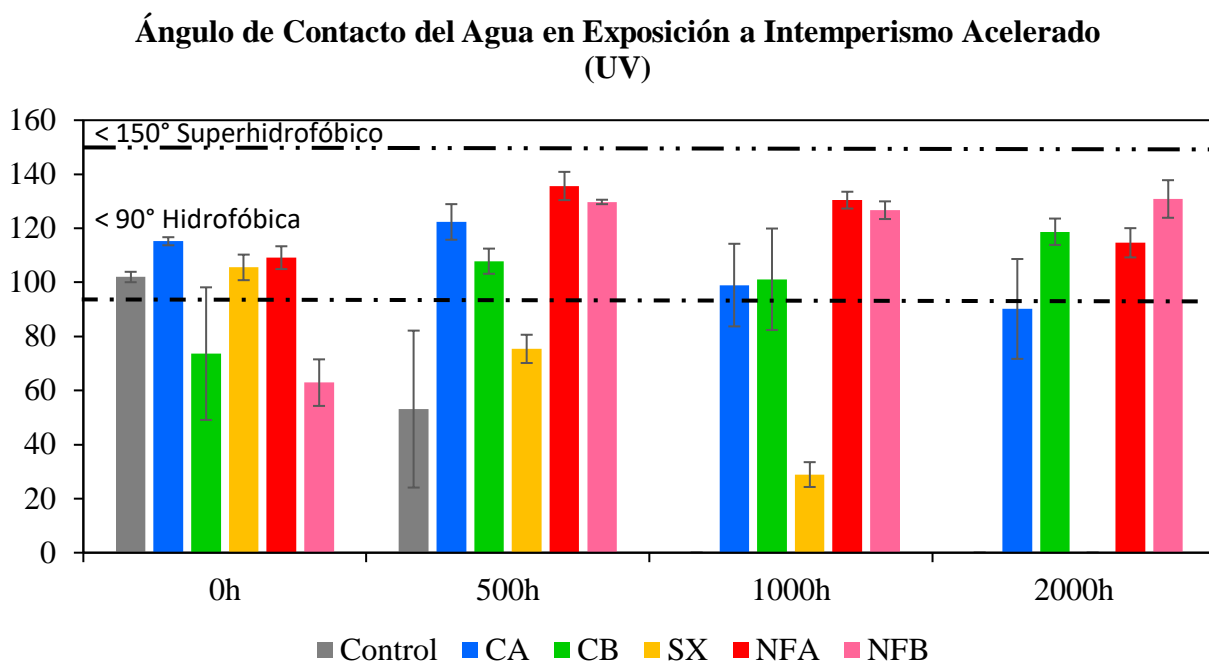


Figura 4. 13 Ángulo de contacto en muestras de arcilla cocida expuestas a intemperismo acelerado (UV) con diferentes tratamientos.

Se puede observar que los tratamientos aplicados tienen una mala interacción inicial con la teja. Esto puede deberse a que la teja contaba con un tratamiento de fábrica, hecho evidenciado el valor del ángulo que presentó la teja de referencia (Control) sin tratamiento. Conforme se exponen las tejas a la luz UV los tratamientos aplicados se estabilizan y obtienen un mayor ángulo de contacto. Los tratamientos CB, NFA y NFB mantienen la hidrofobicidad aún después de haber sido expuestos a 2000h en la cámara Q-UV. Los ángulos de contacto superiores a 90° han demostrado proteger materiales de agentes dañinos como el ingreso de iones cloruros, compuestos orgánicos volátiles, etc. disminuyendo el ingreso de humedad (Farag, A. et al., 2020; Cruz-Moreno, 2019; She, W., 2020; Beirami, K. et al., 2020).

4.3.3 Sortividad

Al igual que en las tejas expuestas al medio ambiente, se realizaron pruebas de sortividad en las tejas expuestas en la cámara Q-UV. En la tabla 4.2, se muestran la tasa de absorción inicial y secundaria, donde la secundaria es similar en todos los casos al igual que en la exposición natural. La tasa de absorción de agua se redujo un orden de magnitud en todos los tratamientos, excepto en los siloxanos (SX), pero conforme paso el tiempo, también logró reducirla hasta un orden. Esto puede atribuirse a una aplicación del tratamiento no uniforme como lo han registrado algunos autores (Orlowsky, et al., 2020; Tokarský, et al., 2020).

Tabla 4. 2 Resultados promedio de la tasa de absorción del agua, en muestras tratadas y no tratadas sin exposición acelerada.

		Tasa de absorción, x 10 ⁻⁴ mm/s ^{1/2}					
		REF	CA	CB	SX	NFA	NFB
0h	Inicial	216.2	37.7	39.3	196.6	28.0	57.9
	Secundaria	14.6	18.3	29.7	14.4	19.5	22.5
500h	Inicial	222.8	103.3	81.6	203.2	8.2	37.4
	Secundaria	11.9	13.0	12.1	11.8	19.8	37.7
1000h	Inicial	203.7	15.2	18.2	276.2	11.1	36.7
	Secundaria	10.9	29.9	14.4	5.3	21.2	20.5
2000h	Inicial	299.9	22.1	15.6	250.5	9.1	35.1
	Secundaria	14.6	24.1	25.9	11.6	22.4	9.0

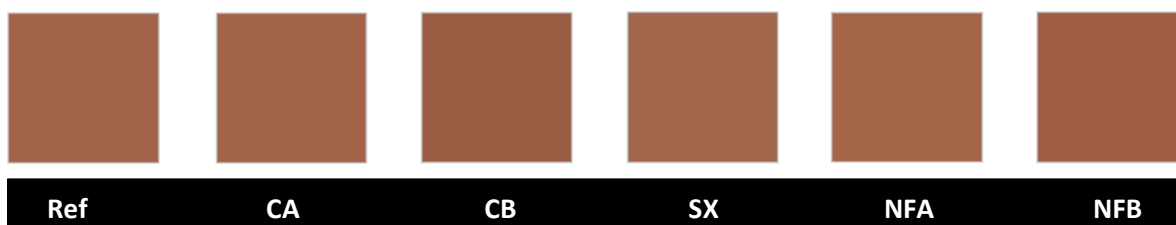
Los tratamientos comerciales, así como los tratamientos NFA y NFB presentaron una efectividad del 80-90% respecto a la muestra de control, reduciendo su tasa de absorción considerablemente. Por otra parte, las mediciones que se tomaron en tejas con exposición al medio ambiente después de 6 meses (6M) tuvieron un

comportamiento similar a los de 500h en exposición acelerada, lo que concuerda con diversos trabajos que comparan climas cálidos con la exposición en la cámara Q-UV usando las condiciones ensayadas (Q-Lab, 2019).

4.4 Análisis y discusión de los resultados

A continuación, se hará una discusión global sobre los resultados obtenidos, analizando las ventajas y desventajas de cada tratamiento considerando su aspecto, hidrofobicidad y deterioro. Se analizó comparativamente el comportamiento de los materiales expuestos a los ambientes (natural y acelerado). La discusión será orientada a la selección de algún tratamiento sustentado en los resultados más integrales, comenzando por la colorimetría. Para visualizar mejor el cambio de color se utilizaron las coordenadas de colorimetría CIELab, obteniendo los colores digitalmente.

a)



b)



c)

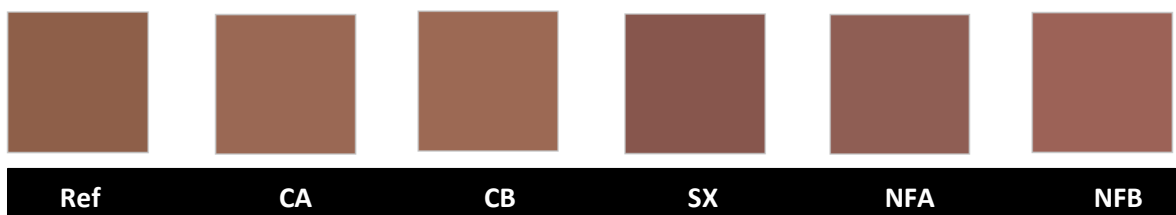


Figura 4. 14 Resultados de colorimetría obtenidos de tejas a) sin exposición, b) 2000h en cámara UV y c) 24 meses a ambiente industrial.

La figura 4.14, muestra el cambio de color de la exposición natural y acelerada a sus tiempos máximos (2000h y 24 meses). Se observa un cambio de color mayor en las tejas expuestas en el ambiente natural debido a los diversos contaminantes que se encuentran en el ambiente. Sin embargo, se conserva aún la hidrofobicidad de los tratamientos NFA y SX aún después de 2 años. Esto se atribuye a grupos funcionales CH_3 aún presentes en la superficie de las tejas. Por otra parte, algunas imágenes tomadas (véase la figura 4.15) después de un evento de lluvia en el mes de Mayo, se pudo constatar la humectabilidad de las tejas después de 4 meses de exposición. Para ello, se delimitó con una línea azul el área que se encontraba visiblemente húmeda. En efecto, en las muestras de las tejas se observa la humedad que se pudo concentrar en cada muestra. Aquí podemos comprobar visualmente la hidrofobicidad que brinda el tratamiento NFA, ya que es el único que muestra que las gotas no ingresaron a la matriz de la teja; repeliendo las gotas de la superficie y revelando nula presencia de zonas con humedad.

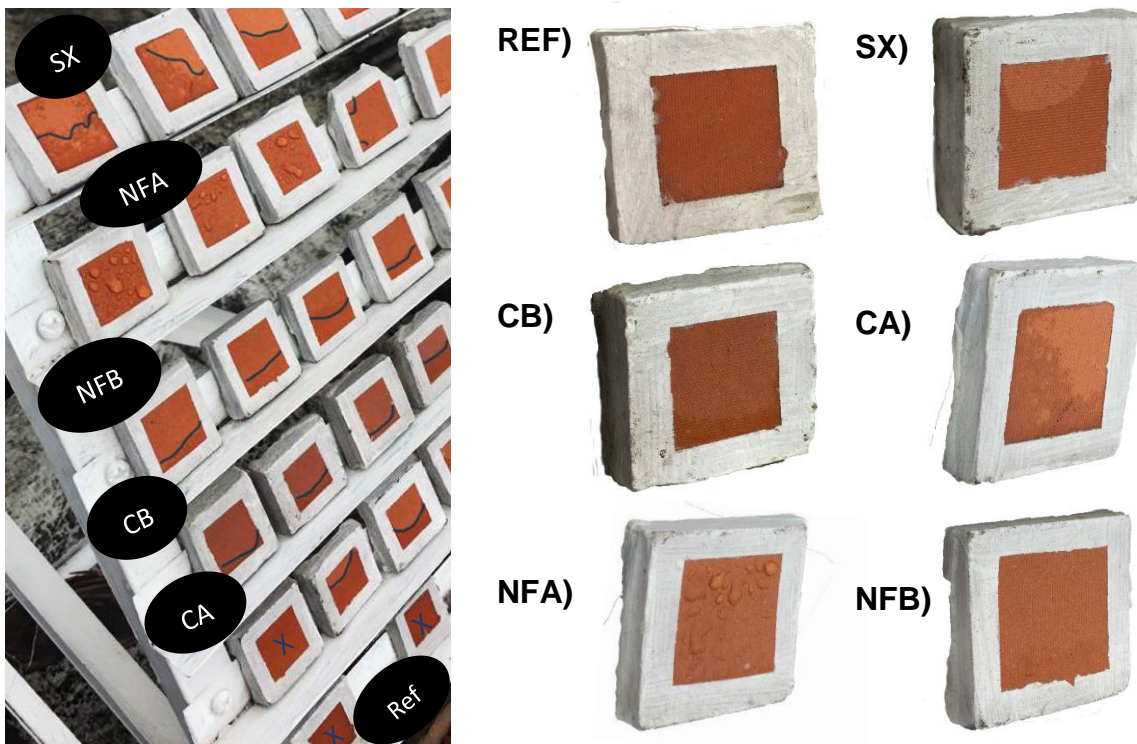


Figura 4. 15 Tejas en exposición natural despues de un evento de lluvia.

Cualitativamente se puede observar cómo los tratamientos CB y NFB tienen poca humedad presente en la superficie. Sin embargo, las tejas de referencia están totalmente húmedas al igual que una de las tejas con tratamiento CA, lo cual demostró la pérdida de sus propiedades hidrofóbicas.

Para relacionar el cambio de color con el ángulo de contacto, se elaboró la figura 4.16, donde podemos observar el comportamiento de los tratamientos al llegar al tiempo máximo de exposición en cada ambiente (24 meses y 2000h). Donde los marcadores de círculo indican el cambio de color, y las barras el ángulo de contacto. Se observa que al aplicarse el recubrimiento, el tratamiento CB es el que presenta mayor cambio de color. Estos datos se tomaron 2 días después de la aplicación del tratamiento, mostrando mejores resultados en el tratamiento CB, SX y NFA.

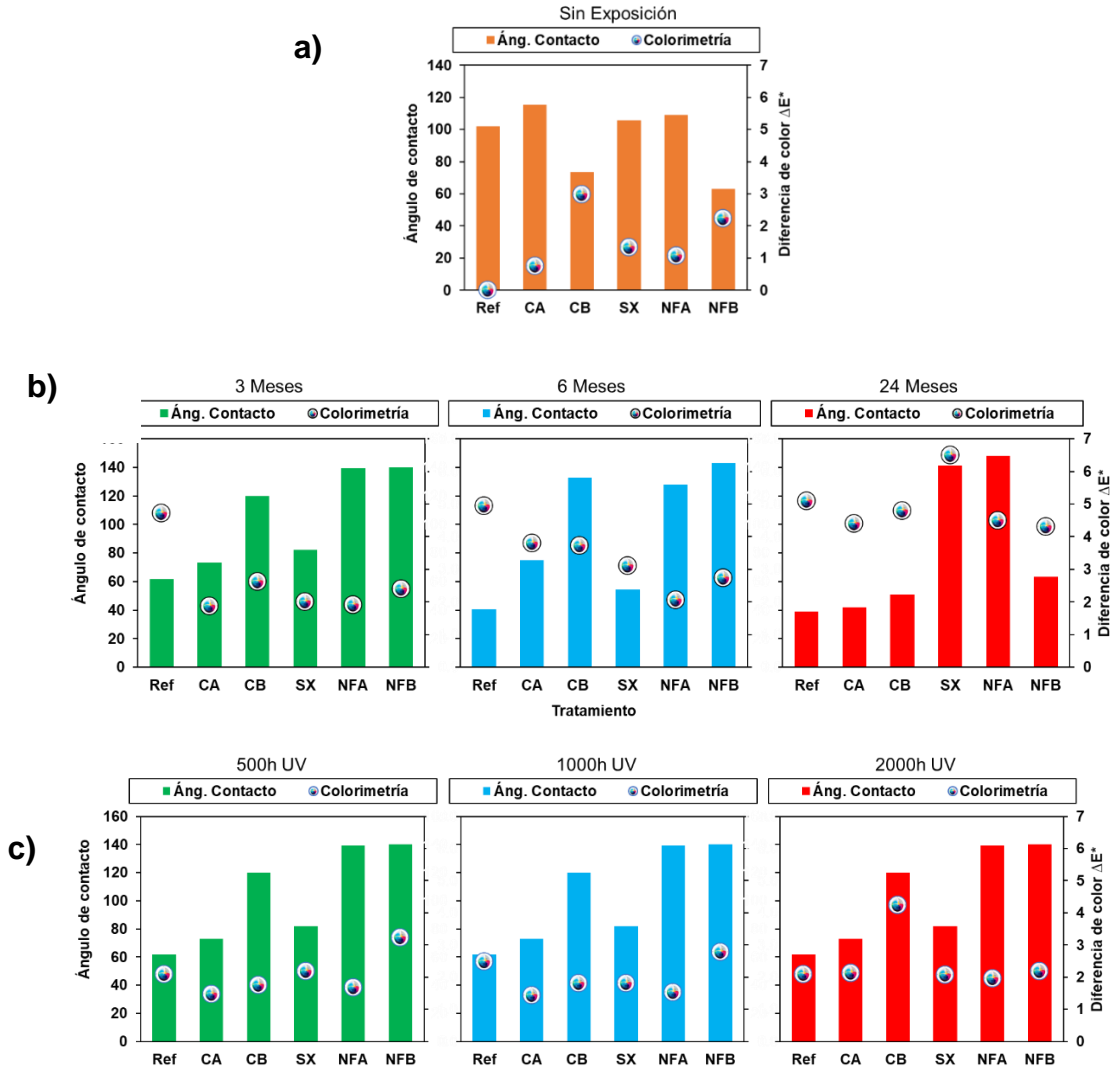


Figura 4. 16 Gráficos colorimetría vs. ángulo de contacto; a) tejas sin exposición, b) tejas con exposición natural, c) tejas con exposición acelerada.

Al exponerse las tejas al medio ambiente, el ángulo de contacto de las NFB incrementó, sin embargo, al término de los 24 meses, la hidrofobicidad se perdió. Los SX conservaron su hidrofobicidad después de 24 meses, sin embargo, tuvieron el mayor cambio de color, no cumpliendo con uno de los requerimientos para construcciones de interés histórico. Se puede observar que las NFA tuvieron el mejor comportamiento con relación a color vs. ángulo de contacto, teniendo valores de ángulo de contacto similares a los de SX, pero sin el cambio de color. A mediano plazo, podemos observar como las NFA y NFB, así como el tratamiento CB, tienen

un ángulo de contacto elevado. El cambio de color del CB no fue significativo, pero fue el mayor registrado, esto puede deberse a la descomposición del polímero (Yu, et al., 2020), ya que a los 24 meses no se registra un ángulo de contacto hidrofóbico.

Espectros FT-IR de los especímenes se muestran en las figuras 4.17, 4.18 y 4.19, donde se identificaron los grupos funcionales de interés y los compuestos orgánicos presentes en las tejas.

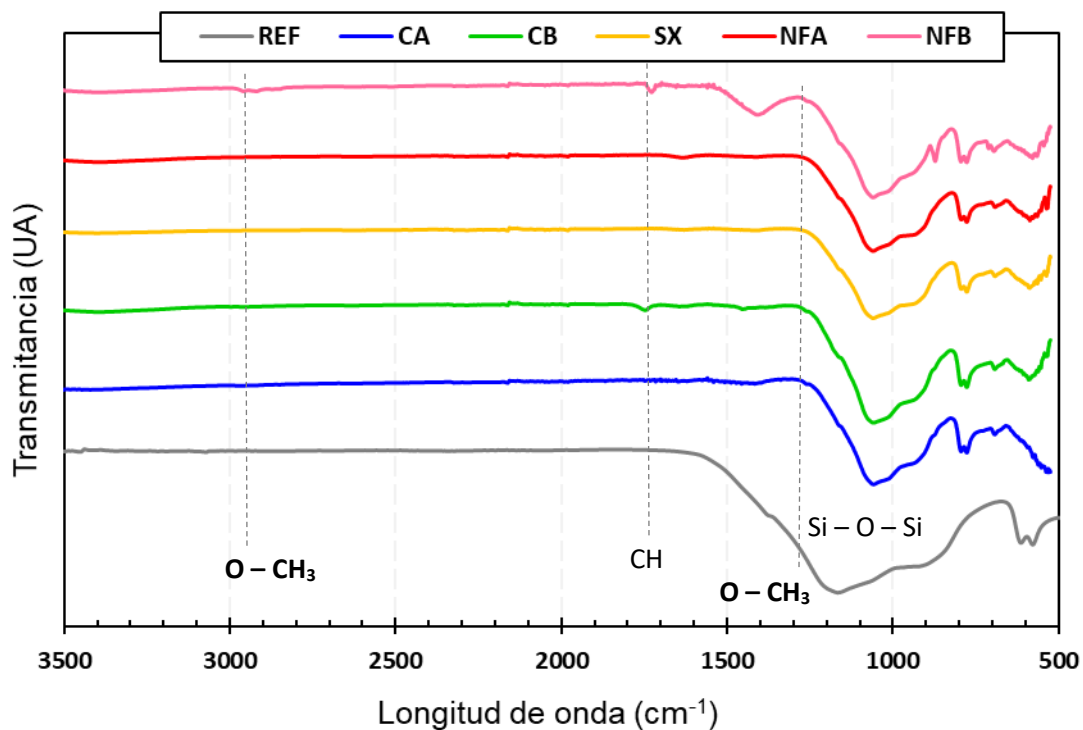


Figura 4. 17 Espectros FT-IR de tejas sin exposición y con los distintos tratamientos.

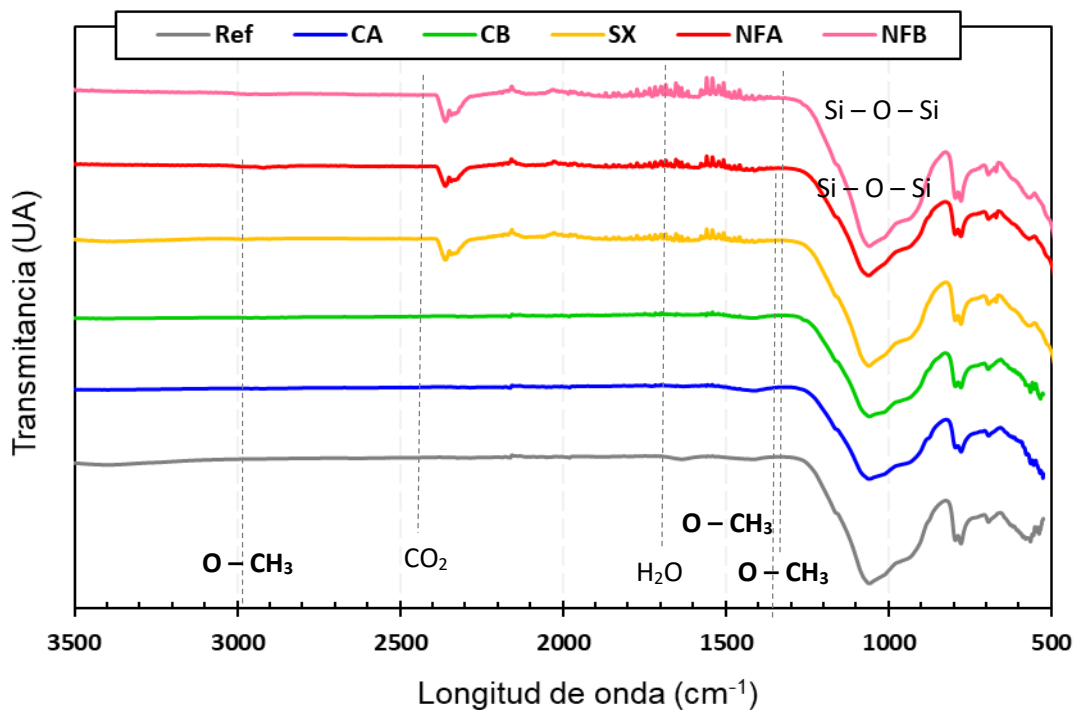


Figura 4. 18 Espectros FT-IR de tejas; expuestas a un ambiente acelerado (2000h).

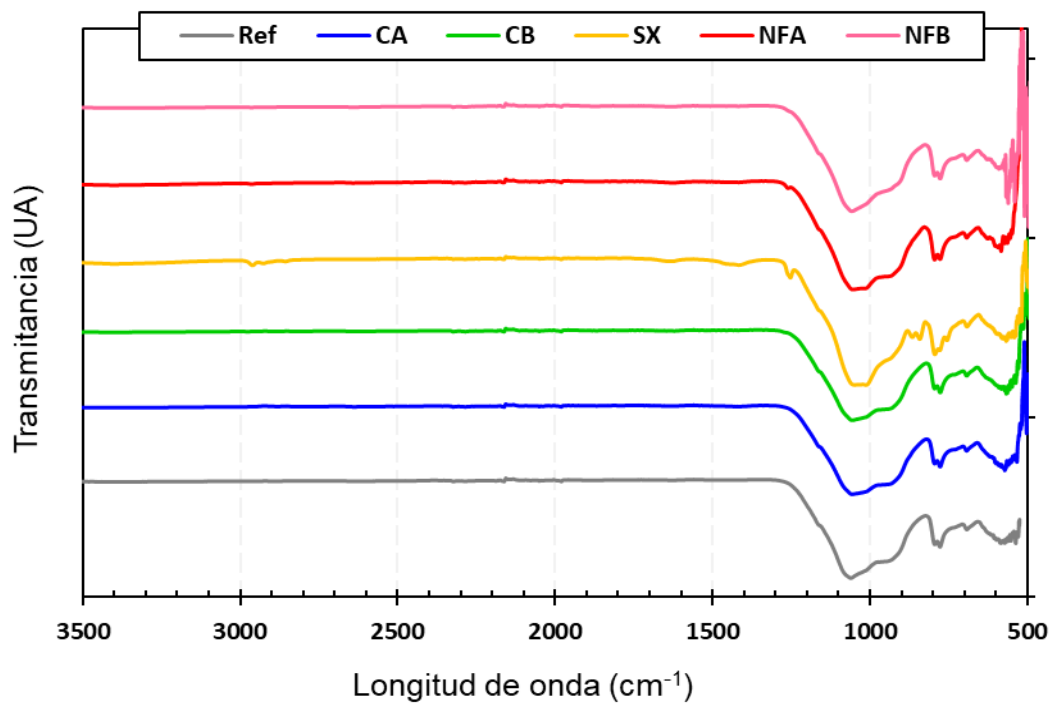


Figura 4. 19 Espectros FT-IR de tejas; expuestas a un ambiente natural (24M).

Los resultados de la prueba FTIR de las figuras 4.19, 4.20 y 4.21 muestran grupos funcionales que presentan picos entre 1100 y 810 cm^{-1} , estos son atribuidos a la absorción de vibraciones a tensión simétricas Si – O – Si y las que se encuentran a 780 cm^{-1} se atribuyen a la absorción de vibraciones de flexión Si – O debido a la composición de la teja y las nanopartículas de silicio. De igual manera, debido a la composición química de la arcilla cocida se puede localizar la absorción característica del Al que aparece a 625 y 850 cm^{-1} . Como se puede observar en la Fig. 4.17, todos los tratamientos comienzan mostrando dos leves picos correspondientes al $-\text{CH}_3$, los cuales no son muy notorios registrando vibraciones a tensión a 2946 cm^{-1} y a 1251 cm^{-1} ya que puede haber un grupo funcional que bloquea la señal de los demás. Después de 2000h (figura 4.18) de exposición se puede observar cómo en varios tratamientos estos grupos funcionales tienden a desaparecer, con algunas señales en los tratamientos CB, NFA y NFB pero suficientes para conservar la hidrofobicidad de la superficie. Lo anterior se confirma con los valores de los ángulos de contacto estáticos registrados por dichos tratamientos. Después de 2 años en exposición natural (figura 4.19), tanto el SX y NFA mostraron un pico de vibración a tensión $-\text{CH}_3$ a 2964 cm^{-1} , y un pico de vibración a tensión $-\text{CH}_3$ apareció a 2926 cm^{-1} , por lo que se puede inferir que los grupos funcionales hidrofóbicos siguen presentes en la teja, lo que se puede comprobar igualmente, con los valores obtenidos con el ángulo de contacto. También se puede constatar que estos dos tratamientos muestran picos de vibración a tensión $-\text{CH}_3$ a 1253 cm^{-1} . Estos grupos funcionales se encuentran también en diversos tratamientos hidrofóbicos y superhidrofóbicos a base de nanopartículas de silicio (Beirami, K. et al., 2020; Li, R. et al., 2018; She, W. et al., 2020; Wu, W. et al., 2019). Estos grupos funcionales no se encuentran en los demás tratamientos comerciales, que como pudimos comprobar con el ángulo de contacto perdieron su hidrofobicidad. A pesar de que fueron expuestas a un ambiente industrial por 2 años, los tratamientos con SX y NFA siguen presentando grupos CH_3 , responsables de la hidrofobicidad (Nyquist, R., 2001). Cabe mencionar que la teja 5 mostró una señal más fuerte debido a que el tratamiento es de 90% siloxanos, por lo tanto, hay más enlaces de ese tipo. El tratamiento sintetizado en laboratorio

(6) utiliza 0.1% de nanopartículas base silicio funcionalizada por lo que se puede inferir que la señal de transmitancia es menor. Sin embargo, se puede observar que los picos en este tratamiento, como en el de 90% siloxanos también están presentes en las bandas de absorción localizadas en 2960 y 1250 cm^{-1} .

Al evaluarse los distintos tratamientos se pudo observar que un tratamiento en específico brindó resultados globales sobresalientes. El tratamiento NFB, de igual manera, obtuvo resultados integrales, sin embargo, presentó una menor vida útil, con un pequeño cambio de color comparado con las NFA. Se puede considerar también el tratamiento CB en la misma categoría que el NFB ya que igualmente brinda resultados integrales con una menor vida útil. Considerando el desempeño de los tratamientos CA y SX no sería posible recomendar el uso de los mismos. En efecto, el CA tiene una vida útil muy corta, además de que es dañino al medio ambiente y su manejo es peligroso, adicionalmente el tratamiento SX mancha con un tono negro la teja, lo que haría imposible su aplicación en edificaciones de interés histórico. Lo anterior, aunado al hecho de que una gran parte de la mampostería de arcilla cocida es utilizada ornamentalmente, haciendo de los cambios estéticos un factor no deseado. Como se constató en el conjunto de resultados obtenidos, el tratamiento NFA brindó un resultado integral sobresaliente, considerando que no provocó un cambio significativo de color y conservó las propiedades hidrofóbicas aún después de 24 meses de exposición. Gracias a la hidrofobicidad hay un menor ingreso de agentes dañinos presentes en la atmósfera, ayuda a conservar el aspecto original de la teja debido a su efecto autolimpiante y disminuye la humectabilidad de la superficie. Como consecuencia se obtienen superficies que brindan mayor durabilidad a los materiales que constituyen estas tejas.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES



CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Conclusiones

En este trabajo, se realizó la evaluación de nanopartículas de silicio funcionalizadas NFA y NFB, obtenidas mediante el proceso sol-gel, las cuales fueron expuestas a 2 distintos ambientes. Específicamente, el tratamiento NFA, obtuvo resultados globales sobresalientes en cuanto a la durabilidad y apariencia, en comparación con los productos comerciales. Con los resultados obtenidos, las siguientes conclusiones pueden ser establecidas:

1. La durabilidad de las tejas de arcilla cocida se incrementa mediante la mejora de las propiedades de la estructura de la superficie; las NFA proveen al material una superficie hidrofóbica aún después de dos años de su aplicación, esto evidenciado por su elevado ángulo de contacto (de alrededor de 140°), además por los grupos funcionales de metoxilo (O-CH_3) observados en el espectro de FTIR, aún presentes en la teja.
2. La hidrofobicidad producida por los tratamientos NFA y NFB reducen las propiedades de transporte del agua, disminuyendo hasta dos órdenes de magnitud la tasa de absorción inicial de los materiales de arcilla cocida. De esta forma se reduce el ingreso de agentes dañinos para la teja, protegiendo al material de distintos ataques físico-químicos, y hasta biológicos.
3. Las propiedades hidrófobas protegen al material del agua y los contaminantes, lo que podría promover el efecto autolimpiante. Este efecto ayudaría en la conservación de patrimonio arquitectónico protegiendo el material del deterioro y ayudando a mantenerlos con un mejor aspecto estético.
4. Los recubrimientos NFA y NFB no cambian significativamente el color del material, por lo que el uso de las nanopartículas puede proporcionar un resultado integral. Los recubrimientos sintetizados presentan una diferencia de color menor a la aceptable, sobre todo para edificaciones de interés histórico. Los tratamientos comerciales tampoco cambiaron

significativamente el color de la teja, sin embargo, perdieron su hidrofobicidad después de haber sido expuestos a radiación UV, temperatura y humedad, al igual que haber sido expuestos a un ambiente natural.

Se tomaron en cuenta varios factores los cuales afirman que el uso de las NFA puede proporcionar un resultado integral en tejas de arcilla cocida como tratamiento hidrofóbico. También, atribuye propiedades benefactoras referentes a durabilidad, duración del tratamiento y estética o apariencia del material. Las nanopartículas funcionalizadas, logran un buen desempeño con una menor concentración de nanopartículas que las encontradas en la literatura y son amigables con el medio ambiente.

Recomendaciones

El uso potencial de NFA como tratamiento superficial para la protección de mampostería de arcilla cocida en nuevas edificaciones, así como edificaciones de interés histórico es una idea prometedora. El estudio de las nanopartículas funcionalizadas base silicio debe realizarse más a fondo analizando diversos factores tales como:

- Su interacción y desempeño con sustratos envejecidos.
- Su fácil remoción, ya que este es un requisito para edificaciones de interés histórico.
- Evaluar el posible efecto autolimpiante, este puede brindar superficies antihumedad, antiadhesión, resistentes a las manchas y a la proliferación de organismos.
- Evaluar la inhibición de microorganismos y su desempeño en comparación de tratamientos existentes.
- Evaluar el tratamiento en distintos sustratos. Existe conocimiento de la compatibilidad de los tratamientos base nanopartículas de silicio en distintos sustratos tales como, los sustratos de piedra. Estos han sido estudiados para la conservación de edificaciones y monumentos de interés histórico.
- Efectos secundarios a edades más avanzadas.

REFERENCIAS



REFERENCIAS

1. Ahmad, D.; van den Boogaert, I.; Miller, J.; Presswell, R.; Jouha, H. Hydrophilic and hydrophobic materials and their applications. *Energy Sources Part A* 2018, 40, 2686–2725.
2. ASTM C1585-13, Standard Test Method for Measurement of Rate of Absorption of Water by Hydraulic-Cement Concretes, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013, www.astm.org
3. ASTM D2244-16, Standard Practice for Calculation of Color Tolerances and Color Differences from Instrumentally Measured Color Coordinates, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016, www.astm.org
4. ASTM D7334-08(2013), Standard Practice for Surface Wettability of Coatings, Substrates and Pigments by Advancing Contact Angle Measurement, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013, www.astm.org
5. ASTM G154-16, Standard Practice for Operating Fluorescent Ultraviolet (UV) Lamp Apparatus for Exposure of Nonmetallic Materials, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016, www.astm.org
6. ASTM G7 / G7M-13, Standard Practice for Atmospheric Environmental Exposure Testing of Nonmetallic Materials, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013, www.astm.org
7. Beirami, K., Baghshahi, S., Ardestani, M., & Riahi, N. (2020). Synthesis and characterization of hydrophobic nano-silica thin coatings for outdoor insulators. *Processing and Application of Ceramics*, 14(1), 40–46. doi: 10.2298/pac2001040b
8. Berdahl, P., Akbari, H., Levinson, R., & Miller, W. A. (2008). Weathering of roofing materials – An overview. *Construction and Building Materials*, 22(4), 423–433. doi:10.1016/j.conbuildmat.2006.10.015
9. Borsoi, G., Esteves, C., Flores-Colen, I., & Veiga, R. (2020). Effect of Hygrothermal Aging on Hydrophobic Treatments Applied to Building Exterior Claddings. *Coatings*, 10(4), 363. doi: 10.3390/coatings10040363
10. Bonilla, D. J. (2004). Consideraciones que deben tenerse en cuenta la restauración arquitectónica. *Conserva*, 108-109.
11. Brito, J. D., Pereira, C., Silvestre, J. D., & Flores-Colen, I. (2020). Expert Knowledge-based Inspection Systems Inspection, Diagnosis, and Repair of the Building Envelope. Cham: Springer International Publishing.
12. Carrillo-González R, Martínez-Gómez MA, González-Chávez MDCA, Mendoza Hernández JC. Inhibition of microorganisms involved in deterioration of an archaeological site by silver nanoparticles produced by a green synthesis method. *Sci Total Environ*. 2016;565:872–81.

13. Charola, A. E., & Bläuer, C. (2015). Salts in Masonry: An Overview of the Problem, Restoration of Buildings and Monuments, 21(4-6), 119-135. doi: <https://doi.org/10.1515/rbm-2015-1005>
14. Chen W, et al. Ultrahydrophobic and ultralyophobic surfaces: some comments and examples. *Langmuir*. 1999;15(10):3395–9.
15. CIE Central Bureau. (1996). Solar spectral irradiance. Pub. 85, Tab.4, Vienna.
16. Coulthwaite, L., Bayley, K., Liauw, C., Craig, G., & Verran, J. (2005). The effect of free and encapsulated OIT on the biodeterioration of plasticised PVC during burial in soil for 20 months. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 56(2), 86-93. doi:10.1016/j.ibiod.2005.06.001
17. Coutinho, M. L., Miller, A. Z., & Macedo, M. F. (2015). Biological colonization and biodeterioration of architectural ceramic materials: An overview. *Journal of Cultural Heritage*, 16(5), 759-777. doi:10.1016/j.culher.2015.01.006
18. Cruz-Moreno, D., Fajardo, G., Flores-Vivián, I., Cruz-López, A., & Valdez, P. (2017). Tratamiento superficial con nanopartículas base silicio inducido durante el curado: Efecto en la durabilidad de materiales base cemento portland. *Alconpat, Revista*, 3, 274–285. <https://doi.org/10.21041/ra.v7i3.239>
19. Cruz-Moreno, (2019) Superficies multifuncionales en materiales de construcción base cemento portland obtenidas durante el curado con nanopartículas funcionalizadas [Tesis doctoral] Universidad Autónoma de Nuevo Leon, San Nicolas de los Garza, México.
20. David Tatis, C. R., & Barbosa López, A. L. (2012). Enfoque Químico Del Deterioro Y Biodeterioro De Rocas Calcáreas Conformantes De Monumentos Patrimoniales De Importancia Histórica Y Cultural. *Luna Azul*, (34), 240–256. <https://doi.org/10.17151/luaz.2015.40.14>
21. De Ferri, L., Lottici, P. P., Lorenzi, A., Montenero, A., & Salvioli-Mariani, E. (2011). Study of silica nanoparticles - polysiloxane hydrophobic treatments for stone-based monument protection. *Journal of Cultural Heritage*, 12(4), 356–363. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2011.02.006>
22. De Sitter, W. R. (1984, May). Costs for service life optimization: The Law of Fives. In *Durability of Concrete Structures*, Workshop Report (pp. 131-134).
23. Development in Aspergillus, P Krijgheld-R Bleichrodt-G van Veluw-F Wang-W Müller-J Dijksterhuis-H Wösten - <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3563288/>
24. Dyer, T. (2017). Biodeterioration of concrete. *Biodeterioration of Concrete*, 1–287. <https://doi.org/10.1201/9781315119557>
25. Elhaddad, F., Carrascosa, L. A. M., & Mosquera, M. J. (2018). Long-term effectiveness, under a coastal environment, of a novel conservation nanomaterial

- applied on sandstone from a Roman archaeological site. *Journal of Cultural Heritage*, (2017). <https://doi.org/10.1016/j.culher.2018.04.013>
26. Eyssautier-Chuine S, Gommeaux M, Moreau C, et al. Assessment of new protective treatments for porous limestone combining water-repellency and anti-colonization properties. *Q J Eng Geol Hydrogeol*. 2014;47:177–87
 27. Fernández-Cañete, (2013) Estudio de la Hidrofobicidad y Autolimpieza en Materiales con Nanotratamientos Superficiales [Tesis de pregrado] Barcelona, España.
 28. Ferrari, C., Gholizadeh Touchaei, A., Sleiman, M., Libbra, A., Muscio, A., Siligardi, C., & Akbari, H. (2014). Effect of aging processes on solar reflectivity of clay roof tiles. *Advances in Building Energy Research*, 8(1), 28–40. doi:10.1080/17512549.2014.890535
 29. FFTB, 2015. Fédération française tuiles et briques. [WWW Document]. http://www.fftb.org/wp-content/uploads/2017/04/FFTB_COLLECTIVITES_2015_WEB.pdf accessed 7.22.18.
 30. Flores-Vivian, I., Hejazi, V., Kozhukhova, M. I., Nosonovsky, M., & Sobolev, K. (2013). Self-Assembling Particle-Siloxane Coatings for Superhydrophobic Concrete. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(24), 13284–13294. doi:10.1021/am404272v
 31. Gueymard, C. A. (2012). Solar Radiation solar radiation, Introduction. *Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*, 9740–9744. doi:10.1007/978-1-4419-0851-3_929
 32. Gopalakrishnan, K. (2011). *Nanotechnology in civil infrastructure: a paradigm shift*. Berlin: Springer. doi: DOI 10.1007/978-3-642-16657-0
 33. Graus, S., Vasconcelos, G., & Palha, C. (2019). Experimental Characterization of the Deterioration of Masonry Materials Due to Wet and Dry and Salt Crystallization Cycles. *RILEM Bookseries Structural Analysis of Historical Constructions*, 687–695. doi:10.1007/978-3-319-99441-3_74
 34. Hare, C. H. (1992). The degradation of coatings by ultraviolet light and electromagnetic radiation. *J. Prot. Coat. Linings*, (May).
 35. Ho J., Mudraboyina B., Spence-Elder C., Resendes R., Cunningham, and P. G. Jessop M. F., (2018) Water-borne coatings that share the mechanism of action of oil-based coatings. *Green Chemistry*, 20, 1899-1905.
 36. Horie, C. V. (2013). *Materials for Conservation Organic Consolidants, Adhesives and Coatings*. Saint Louis: Taylor and Francis.
 37. Hosseini, M., & Karapanagiotis, I. (2018). *Advanced Materials for the Conservation of Stone*. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-72260-3>
 38. <http://www.impac.com.mx/fichas/IMPACClear.pdf>
-

39. <https://assets.master-builders-solutions.basf.com/shared%20documents/eb%20construction%20chemcials%20-%20us/construction%20systems/data%20guides/masterprotect/spanish/basf-masterprotect-h-185-tds-sp.pdf>
40. <https://mex.sika.com/content/dam/dms/ar01/8/Sikaguard%2070.pdf>
41. <http://www.elem.mx/institucion/datos/3053>
42. Iqbal, M. (2004). *An introduction to solar radiation*. Toronto: University of Toronto Press Back in Print Service.
43. Instituto Nacional de Estadística y Geografía (2018) Anuario estadístico y geográfico de Nuevo León 2017, México: INEGI.
44. Instituto Nacional de Estadística y Geografía (2018) Anuario estadístico y geográfico de Nuevo León 2018, México: INEGI.
45. Johnson RE Jr, Dettre RH. Contact angle hysteresis. III. Study of an idealized heterogeneous surface. *J Phys Chem*. 1964;68(7):1744–50.
46. Jones W, Gibb A, Bust P. Managing the unknown—addressing the potential health risks on nanomaterials in the built environment. *Constr Manag Econ*. 2017;35(3):122–36. <https://doi.org/10.1080/01446193.2016.1241413>.
47. K. F. Nielsen, *Mould Growth on Building Materials, Secondary Metabolites, Mycotoxins and Biomarkers*. Aalborg University, Denmark, 2002 http://www.en.sbi.dk/publications/in_english.
48. Kango, S., Kalia, S., Celli, A., Njuguna, J., Habibi, Y., & Kumar, R. (2013). Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic–inorganic nanocomposites—A review. *Progress in Polymer Science*, 38(8), 1232–1261.
49. Larkin, P. (2011). *Infrared and raman spectroscopy principles and spectral interpretation*. Amsterdam: Elsevier.
50. Law, K.-Y. (2014). Definitions for Hydrophilicity, Hydrophobicity, and Superhydrophobicity: Getting the Basics Right. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(4), 686–688. doi:10.1021/jz402762h
51. Liaud N, Giniés C, Navarro D, Fabre N, Crapart S, Herpoël-Gimbert I, Levasseur A, Raouche S and Sigoillot J-C (2014) Exploring fungal biodiversity: organic acid production by 66 strains of filamentous fungi. *Fungal Biology and Biotechnology* 1(1): 1–10.
52. Liu, R., Liu, S., Yu, J., Zhang, W., Dai, J., Zhang, Y., & Zhang, G. (2020). The Construction of a Hydrophilic Inorganic Layer Enables Mechanochemically Robust Super Antifouling UHMWPE Composite Membrane Surfaces. *Polymers*, 12(3), 569. doi: 10.3390/polym12030569

53. Liu, Y., & Liu, J. (2016). Synthesis of TEOS / PDMS-OH / CTAB composite coating material as a new stone consolidant formulation. *Construction and Building Materials*, 122, 90–94. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.06.069>
54. Luis A. M. Carrascosa, Dario S. Facio, Maria J. Mosquera. (2016). Producing superhydrophobic roof tiles. *Nanotechnology* 27 095604 (13pp) doi:10.1088/0957-4484/27/9/095604
55. Mahbulul, I. M. (2019). Correlation and Theoretical Analysis of Nanofluids. Preparation, Characterization, Properties and Application of Nanofluid, 273–316. doi:10.1016/b978-0-12-813245-6.00007-1
56. Maranhão, F.; Loh, K. The Use of Hydrophobic Products in Porous Building Materials; Técnica Edition: São Paulo, Brazil, 2010; p. 155
57. Mercer, ed. (2018). Presenta Mercer la edición número 20 de Calidad de Vida Internacional, NYC: Mercer LLC.
58. Miller, W. A. (2008). Lawrence Berkeley National Laboratory.
59. Moreau C, Vergès-Belmin V, Leroux L, et al. Water-repellent and biocide treatments: assessment of the potential combinations. *J Cult Herit.* 2008;9:394–400
60. Munafo, P., Battista Goffredo, G., & Qualiariini, E. (2015). TiO₂-based nanocoatings for preserving architectural stone surfaces: An overview. *Construction and Building Materials*, 204.
61. Neumann, A., & Spelt, J. (1996). Applied surface thermodynamics. (Eds.), Vol. 63 in the surfactant series. New York: Marcel Dekker.
62. Nguyen, V. T., Phi, H. D., Phi, H. D., Trinh, T. V., Trinh, T. V., Mac, P. V., Duong, T. M. (2018). Effect of Silica Nanoparticles on Properties of Coatings Based on Acrylic Emulsion Resin. *Vietnam Journal of Science and Technology*, 56(3B), 117. doi: 10.15625/2525-2518/56/3b/12731
63. Nielsen, K. F. (2002). Mould growth on building materials: Secondary metabolites, mycotoxins and biomarkers (Unpublished master's thesis). Ph.d.-afhandling. Danmarks Tekniske Universitet.
64. NSTC, The National Nanotechnology Initiative – Strategic Plan, December 2007. Executive Office of the President of the United States; 2007.
65. Nyquist, R. (2001). Infrared, Raman, and Nuclear Magnetic Resonance Spectra-Structure Correlations for Organic Compounds. *Interpreting Infrared, Raman, and Nuclear Magnetic Resonance Spectra*, 439–579. doi: 10.1016/b978-012523475-7/50191-1
66. Öner D, McCarthy TJ. Ultrahydrophobic surfaces. Effects of topography length scales on wettability. *Langmuir.* 2000;16(20):7777–82.

67. Orłowski, J.; Braun, F.; Groh, M. (2020) The Influence of 30 Years Outdoor Weathering on the Durability of Hydrophobic Agents Applied on Obernkirchener Sandstones. *Buildings*, 10, 18. <https://doi.org/10.3390/buildings10010018>
68. Pacheco-Torgal, F., & Jalali, S. (2011). Nanotechnology: Advantages and drawbacks in the field of construction and building materials. *Construction and Building Materials*, 25(2), 582–590. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.07.009>
69. Pan, X., Shi, Z., Shi, C., Ling, T.-C., & Li, N. (2017). A review on concrete surface treatment Part I: Types and mechanisms. *Construction and Building Materials*, 132, 578–590. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.12.025
70. Pierce, E., Carmona, F. J., & Amirfazli, A. (2008). Understanding of sliding and contact angle results in tilted plate experiments. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 323(1-3), 73–82. doi:10.1016/j.colsurfa.2007.09.032
71. Portillo, M.C., Gazulla, M.F., Sanchez, E. and Gonzalez, J.M.: A procedure to evaluate the resistance to biological colonization as a characteristic for product quality of ceramic roofing tiles. *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 351-359
72. Q-Lab (2019) A Choice of Lamps for the QUV Accelerated Weathering Tester, Technical Bulletin LU-8160.
73. Q-Lab (2011) Correlation of Laboratory to Natural Weathering, Technical Bulletin LU-0824.
74. Radeka, M., Kiurski, J., Markov, S., & Marinkovi, R. (n.d.). Microbial deterioration of clay roofing tiles, 1995. <https://doi.org/10.2495/STR070531>
75. Radeka, M., Ranogajec, J., Kiurski, J., Markov, S., & Marinković-Nedućin, R., Influence of lichen biocorrosion on the quality of ceramic roofing tiles, *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 1763-1766, 2007.
76. Ranogajec, J., Radosavljević, S., Marinković-Nedućin, R., & Živanović, B. (1997). Chemical corrosion phenomena of roofing tiles. *Ceramics International*, 23(2), 99–103. doi:10.1016/s0272-8842(96)00002-8
77. Roos, M., König, F., Stadtmüller, S., & Weyershausen, B. (2008). Evolution of silicone based water repellents for modern building protection. Proc. of “Hydrophobe V”, Water repellent treatment of Building materials. Aedificatio Publisher.
78. Romani, M., Carrion, C., Fernandez, F., Intertaglia, L., Pecqueur, D., Lebaron, P., & Lami, R. (2019). High bacterial diversity in pioneer biofilms colonizing ceramic roof tiles. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 144, 104745. doi:10.1016/j.ibiod.2019.104745
79. Sang YK, Man CS, Un YK, Hyung JK. Conservation study of stones by using acrylic mono- mer. *Polymer*. 2008;32:213–8.

80. Sena da Fonseca, B. S., Simao, J. A. R., & Galhano, C. (2013). Effect of coastal environment in clay facing bricks and roof tiles. *European Scientific Journal*, 9(21).
81. She, W., Yang, J., Hong, J., Sun, D., Mu, S., & Miao, C. (2020). Superhydrophobic concrete with enhanced mechanical robustness: Nanohybrid composites, strengthen mechanism and durability evaluation. *Construction and Building Materials*, 247, 118563. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118563
82. Smets, A. H., Jäger, K., Isabella, O., Swaaij, R. A., & Zeman, M. (2015). *Solar Energy: The physics and engineering of photovoltaic conversion, technologies and systems*. UIT Cambridge.
83. Soronis, G. (1992). The problem of durability in building design. *Construction and Building Materials*, 6(4), 205–211. doi:10.1016/0950-0618(92)90039-2
84. Sousa, J., Correia, J., & Cabral-Fonseca, S. (2016). Durability of Glass Fibre Reinforced Polymer Pultruded Profiles: Comparison Between QUV Accelerated Exposure and Natural Weathering in a Mediterranean Climate. *Experimental Techniques*, 40(1), 207-219. doi:10.1007/s40799-016-0024-x
85. Szafraniec, M., Barnat-Hunek, D., Grzegorzczak-Frańczak, M., & Trochonowicz, M. (2020). Surface Modification of Lightweight Mortars by Nanopolymers to Improve Their Water-Repellency and Durability. *Materials*, 13(6), 1–24. doi: 10.3390/ma13061350
86. Tokarský, J., Martinec, P., Mamulová Kutlárková, K., Ovčáčíková, H., Študentová, S., & Ščučka, J. (2019). Photoactive and hydrophobic nano-ZnO/poly(alkyl siloxane) coating for the protection of sandstone. *Construction and Building Materials*, 199, 549–559. doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.12.045
87. Verheye, W. H. (2009). *Encyclopedia of land use, land cover and soil sciences*. Oxford: EOLSS.
88. *Weathering Testing Guidebook* (2001). Atlas Material Testing Technologies, LLC, Chicago, Illinois.
89. Wohlleben W, Brill S, Meier MW, Mertler M, Cox G, Hirth S, von Vacano B, Strauss V, Treumann S, Wiench K, Ma-Hock L, Landsiedel R. On the lifecycle of nanocomposites: comparing released fragments and their in-vivo hazards from three release mechanisms and four nanocomposites. *Small*. 2011;7:2384–95. <https://doi.org/10.1002/sml.201002054>
90. Wu, G., Liu, D., Chen, J., Liu, G., & Kong, Z. (2019). Preparation and properties of super hydrophobic films from siloxane-modified two-component waterborne polyurethane and hydrophobic nano SiO₂. *Progress in Organic Coatings*, 127, 80–87. doi: 10.1016/j.porgcoat.2018.06.016
91. Yu Media Group. (n.d.). Monterrey, México - Información detallada del clima y previsión meteorológica mensual. Retrieved from <https://www.weather-mx.com/es/mexico/monterrey-clima>

92. Yu, F., Gao, J., Liu, C., Chen, Y., Zhong, G., Hodges, C., ... Zhang, H. (2020). Preparation and UV aging of nano-SiO₂/fluorinated polyacrylate polyurethane hydrophobic composite coating. *Progress in Organic Coatings*, 141, 105556. doi: 10.1016/j.porgcoat.2020.105556
93. Zarzuela R, Carbú M, Gil MLA, et al. CuO/SiO₂ nanocomposites: a multifunctional coating for application on building stone. *Mater Des.* 2017;114:364–72.
94. Zhang, X., Liu, Z., Zhang, X., Li, Y., Wang, H., Wang, J., & Zhu, Y. (2018). High-adhesive superhydrophobic litchi-like coatings fabricated by in-situ growth of nano-silica on polyethersulfone surface. *Chemical Engineering Journal*, 343(March), 699–707. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.012>
95. Zhu, Y., Chen, L., Zhang, C., & Guan, Z. (2018). Preparation of hydrophobic antireflective SiO₂ coating with deposition of PDMS from water-based SiO₂-PEG sol. *Applied Surface Science*, 457, 522-528. doi:10.1016/j.apsusc.2018.06.177