

Nanopartícules de calç.

Un nou mètode per a la consolidació de la pedra calcària

En aquest article es presenten els resultats d'un tractament de consolidació realitzat en provetes de dos tipus de pedra calcària, la Tuffeau i la Saint-Maximin. El mètode que es va utilitzar era a base de nanopartícules de calç en dispersió alcohòlica; les provetes es van condicionar a diferents valors d'humitat relativa, amb un flux constant d'aire, durant la carbonatació del producte. Per avaluar el tractament, es va mesurar la durada de la carbonatació, la profunditat de penetració del producte i les variacions de la duresa superficial i del coeficient d'absorció capil·lar d'aquestes pedres, abans i després del tractament. Aquest estudi es va dur a terme sota la direcció de Véronique Vergès-Belmin durant les pràctiques realitzades al Laboratori de Recerca de Monuments Històrics (LRMH) a Champs-sur-Marne (França) per completar la meua formació de Màster en Conservació-Restauració de Béns Culturals (CRBC) a la Universitat de la Sorbona-París1.

Lime Nanoparticles. A new method for calcareous stone consolidation

This article will present the results of a consolidation treatment performed in two types of calcareous stone, the Tuffeau stone and the Saint-Maximin stone. The method used was based on lime nanoparticles in alcoholic dispersion. The samples were conditioned at different values of relative humidity and a constant air flow during the product's carbonatation. To evaluate the treatment it was measured: the carbonatation duration, the product's penetration depth, the variations in superficial hardness and the capillary absorption coefficient of these stones, before and after the treatment. This study was completed under Véronique Vergès-Belmin's direction during the practices carried out in the Laboratory of Investigation of Historical Monuments (LRMH) at Champs-sur-Marne, France where I finished my PhD formation in Conservation and Restoration of Heritage (CRBC) from the Sorbona-París1 University.

Hugo Quelart Gavalda. Conservador-restaurador diplomad per l'ESCRBCC i Màster CRBC Universitat París1.
Graduate in Conservation and Restoration of Sculptures from the ESCRBCC and PhD in CRBC Paris1 University
hugoquelart@gmail.com (autor, traducció).

Véronique Vergès-Belmin. Laboratoire de Recherche de Monuments Historiques, Champs-sur-Marne.
Laboratoire de Recherche de Monuments Historiques, Champs-sur-Marne
veronique.verges-belmin@culture.gouv.fr (coautora, correctora).

Paraules Clau: nanopartícules de calç, Tuffeau, Saint-Maximin, consolidació, calcària.
Keywords: lime nanoparticles, Tuffeau stone, Saint-Maximin stone, consolidation, limestone.

Data de recepció: 21-10-2013 / **Date of receipt:** 21-10-2013.

114

113

112

111

INTRODUCCIÓ GENERAL

LA CALÇ

La calç és un terme genèric que fa referència a un gran ventall de materials amb característiques diferents. En restauració s'utilitza sovint la calç "aèria" fabricada tradicionalment per un procés de calcinació/hidratació de roques calcàries, mitjançant el qual s'obté la portlandita o hidròxid càlcic, més conegut com a calç apagada o en pasta.

La carbonatació de la portlandita es produeix quan el CO₂ atmosfèric dissolt dins de l'aigua en forma d'àcid carbònic, es combina amb el Ca(OH)₂, s'obté CaCO₃ i completa el cicle de la calç.

LA CONSOLIDACIÓ AMB CALÇ

Recordem que la concentració límit de saturació de la portlandita és d'1,7 g/l a 20 °C.¹ Per sota d'aquesta concentració, la portlandita es presenta dissolta en forma "d'aigua de calç" i per sobre en forma de dispersió o de "lletada de calç" o "aigua forta".

L'aigua de calç es pot utilitzar per impregnació com un consolidant de materials carbonatats, però la seva feble

Franja capil·lar després de 30 minuts d'absorció a l'etanol d'un fragment de pedra de Tuffeau (Fotografia: Hugo Queralt)

concentració obliga a fer un gran nombre de passades, entre 30 i 40.² Per contra, la lletada de calç, més concentrada però amb una capacitat de penetració inferior a causa de la gran mida de les partícules, no pot ser utilitzada com a consolidant.³

PROPIETATS DEL MATERIAL

L'estudi d'eficàcia de consolidació amb nanopartícules de calç es va realitzar sobre dos tipus de pedra:

- La de Tuffeau que és una calcària silícica molt utilitzada en la construcció dels castells de la Vall del Loira.
- La de Saint-Maximin que és una calcària molt utilitzada en la construcció de monuments a la conca parisenca.

Aquestes pedres són tendres, molt poroses i presenten coeficients d'absorció capil·lar similars. Les seves permeabilitats a l'aire són molt diferents, essent la permeabilitat de la de Tuffeau set vegades menor que la de Saint-Maximin.⁴ Es van escollir aquestes pedres per poder avaluar la influència dels coeficients de permeabilitat a l'aire sobre la durada de la carbonatació.

¹ GIORGI, R., DEI, L., BAGLI-ONI, P. "A New Method for Consolidating Wall Paintings Based on Dispersions of Lime in Alcohol". *Studies in Conservation*, vol. 45 (2000), núm. 3, p. 154-161.

² ASHURT, J., ASHURT, N. *Practical Building Conservation. English Heritage Technical Handbook. Vol. 1 Stone Masonry*. Vol. 1. Aldershot, Hampshire: Gower Technical Press Ltd, 1994.

³ VEGETI, DANIELE, V., TAGLIERI, G. i QUARESIMA, R. "The Nanolimes in Cultural Heritage Conservation: Characterisation and Analysis of the Carbonation Process". *Journal of Cultural Heritage*, núm. 9 (2008), p. 294-301 i PRICE, C. "Methods of Evaluating Products for the Conservation of Porous Building Materials in Monuments". *Science and Technology for Cultural Heritage*, vol. 5 (1996) núm. 1, p. 105-109.

	Tuffeau	Saint-Maximin
Porositat total (% volum aparent)	45,5%±1	37,7%±1
Coefficient d'absorció capil·lar (g·cm ⁻² ·min ^{-0.5})	15 a 25	25 a 35
Coefficient de permeabilitat a l'aire (Mili Darcy)	935	6642

Taula 1: Propietat d'emmagatzematge i transferència de líquids de la Tuffeau i de la Saint-Maximin (Segons BECK, 2006; MARTINET et al., 1992; DESSANDIER, 2000).

⁴ Vegeu la Taula 1.

⁵ CADEMARTIRI, L., OZIN, G.A. i LEHN, J.M. *Concepts of Nanochemistry*. Weinheim: Wiley VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009, p. 269.

⁶ Vegeu: GIORGI, R., DEI, L. i BAGLIONI, P. (2000). "A New Method for Consolidating Wall...", p. 154-161; AMBROSI, M., DEI, L., GIORGI, R., NETO, C. i BAGLIONI, P. "Stable Dispersions of Ca(OH)₂ in Aliphatic Alcohols: Properties and Application in Cultural Heritage Conservation". *Progr Colloid Polym Sci*, núm. 118 (2001), p. 68-72; SALVADORI, B., LUIGI, D. "Synthesis of Ca(OH)₂ Nanoparticles from Diols". *Langmuir* núm. 17 (2001), p. 2.371-2.374. ⁷ GIORGI, R., DEI, L., CECCATO, M., i BAGLIONI, P. "Nanotechnologies for Conservation of Cultural Heritage: Paper and Canvas Deacidification". *Langmuir*, núm. 18 (2002), p. 8.198-8.203.

Aquestes pedres tendres són molt apreciades per la seva bona maniobrabilitat, malgrat que són molt alterables. Sovint presenten disgregacions granulars, descamacions i descamacions en placa per a la de Tuffeau.

CARACTERÍSTIQUES DE LES PROVETES

Els tests es van realitzar sobre provetes cilíndriques de 4,5 cm de diàmetre i de 5 cm d'alçada, tallades a partir d'un bloc de Tuffeau provinent del material de recuperació d'un antic edifici de la Vall de la Loira i el de Saint-Maximin de la pedrera.

Després d'observar la mida i la distribució dels porus de la de Tuffeau i de la Saint-Maximin podem dir que les nanopartícules, amb un diàmetre entre 50-600 nm, tenen una mida suficientment petita com per poder penetrar dins de la majoria dels porus del sistema (en tots aquells que tenen un radi superior a 0,105 µm).

CARACTERÍSTIQUES DEL PRODUCTE APLICAT

En els últims anys, les noves tecnologies han permès la fabricació de materials a escala nanomètrica. Les seves propietats es veuen, doncs, modificades respecte a les quals presentaven a major escala.⁵

Un nanomaterial ve definit pel fet que almenys una de les seves dimensions es troba dins de l'interval entre 1 i 100 nanòmetres (nm). Els materials a aquesta escala tenen una major superfície específica i, per tant, una major velocitat de reacció.

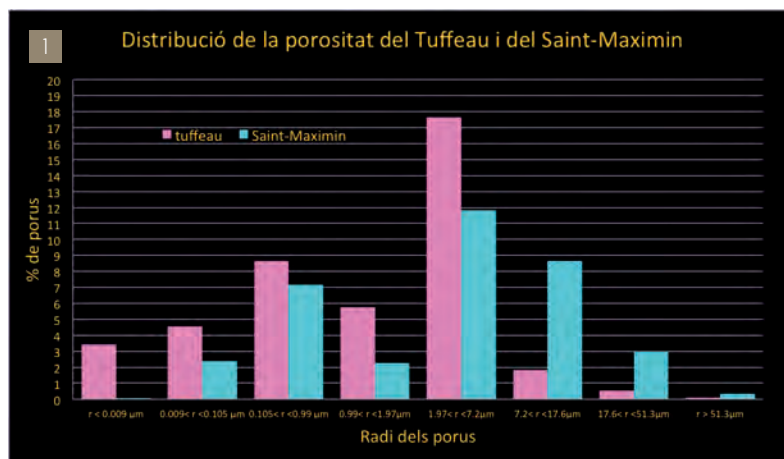
A finals dels anys 90 del segle XX, un equip de la Universitat de Florència estudià la possibilitat d'obtenir dispersions de calç amb una concentració suficientment elevada, i amb una mida de partícula suficientment petita com per poder arribar a penetrar i consolidar les pintures murals fetes amb calç. Observaren que quan es dispersava la calç en alcohols alifàtics de cadena curta, disminuïa l'aglomeració de les partícules dins de la dispersió, i també la seva velocitat de sedimentació.⁶

Aquest equip va patentar la síntesi de nanopartícules de Ca(OH)₂ per precipitació de solucions de biclorur de calci (CaCl₂) i d'hidròxid de sodi (NaOH). Aquesta síntesi es realitza en una atmosfera lliure de CO₂ per evitar la carbonatació dels hidròxids de calci sintetitzats.⁷ Finalment, el producte precipitat és rentat, i la solució de precipitació és substituïda per una a base d'alcohols alifàtics de cadena curta (etanol, isopropanol o propanol) per impedir l'aglomeració de les nanopartícules formades.

Actualment, dos productes a base de nanopartícules de Ca(OH)₂ són comercialitzats:

- El Nanorestore® a base de nanopartícules de calç a 5g/l en isopropanol; comercialitzat per CTS, S.R.L. a Itàlia.

- El CaLoSil® presentat en forma de nanopartícules disperses en etanol, isopropanol o propanol a concentracions de 5, 25 i 50 g/l; fabricat i comercialitzat per IBZ-Salzchemi GmbH a Alemanya.



[1] Histograma de la distribució poral de la pedra de Tuffeau i de la de Saint-Maximin segons MIQUEL, A. et al. col., 2001 (Fotografia: Hugo Quelart).

Les nanopartícules de portlandita en dispersió alcohòlica són presentades com una millora respecte dels mètodes de síntesi tradicionals. Aquest nou mètode permet obtenir partícules

d'una mida més petita (entre 50 i 600 nm), de composició química i forma ben definides.⁸ Aquestes modificacions permeten optimitzar la carbonatació a les zones tractades gràcies a una major reactivitat per l'augment de la superfície específica i de la puresa química del producte.

Les nanopartícules s'han proposat per a la consolidació superficial dels suports calcaris disgregats i/o escamats, i també com un biocida a causa del seu pH alcalí en medi aquós. Recentment, han estat proposades com a pont primari entre el silicat d'etil i el suport calcari.⁹

Aquest producte pot servir per consolidar superficialment pedres calcàries disgregades o escamades, quan existeix una manca de cohesió parcial o total d'una fina capa superficial (submil·limètrica a mil·limètrica).

Un cop que les nanopartícules són dipositades dins del sistema porós i que el dissolvent s'ha evaporat, la consolidació es produirà per carbonatació de la portlandita.

Els paràmetres més importants que influeixen durant el tractament són la viscositat dinàmica del dissolvent, la quantitat de matèria activa del producte, la porositat i la capil·laritat de la pedra. La humitat relativa i la quantitat de CO₂ disponible durant la carbonatació són igualment paràmetres decisius.

Tots els mètodes d'aplicació per impregnació són vàlids.¹⁰ El més aconsellat és per degoteig o per qualsevol altre mètode que permeti l'absorció capil·lar progressiva del producte.¹¹ Cal aplicar el producte fins a la saturació de la superfície i no repetir l'aplicació fins que el dissolvent s'hagi evaporat (veure fitxes tècniques de Nanorestore® i de CaLoSil®). És preferible aplicar el producte sobre una superfície lliure d'humitat i fer un pretractament a l'alcohol.

Segons els fabricants, la sobresaturació de la pedra amb el producte pot provocar l'aparició d'emblanquinats. No obstant això, una aplicació contínua del producte permetrà arribar a profunditats de penetració més importants, segurament per una major evolució de la franja capil·lar.

Els emblanquinats poden eliminar-se amb una esponja immediatament després de l'aplicació o bé per micro-sorrejat a baixa pressió després de la carbonatació del producte.¹²

La consolidació sempre és un procés irreversible que pot tenir conseqüències nefastes. Per aquesta raó, per a aquest estudi d'eficàcia es van escollir dos de les pedres calcàries monumentals més utilitzades a França.

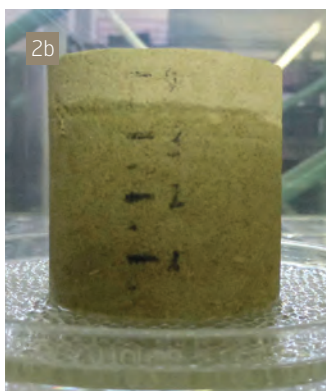
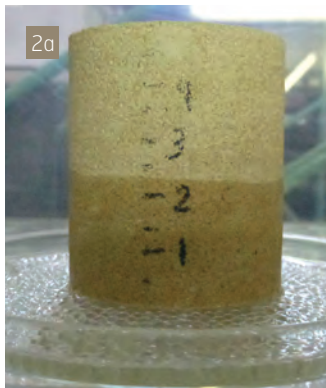
PROCES D'APLICACIÓ

Prèviament, s'havien mesurat els coeficients d'absorció a l'aigua i a l'etanol de les provetes per tal d'avaluar el mecanisme d'absorció del producte. Constatàrem que efectivament, les propietats petro-físiques de la pedra i la viscositat dinàmica del dissolvent són determinants durant el fenomen d'absorció.¹³

	Aigua	Etanol
Tuffeau	25,2	11,6
Saint-Maximin	12,8	5,7

Taula 2: Coeficients d'absorció capil·lar per guany de pes (kg/m².h^{0,5})

La pedra de Tuffeau absorbeix més ràpidament que la de Saint-Maximin.² L'etanol, com que és més viscos que l'aigua, disminueix quasi a la meitat els coeficients d'absorció de les dues pedres. D'aquesta manera, l'absorció és més lenta per a la Saint-Maximin que per a la Tuffeau, i més lenta per a l'etanol que per a l'aigua.



[2] Franja capil·lar després de 30 minuts d'absorció a l'etanol: Tuffeau (2a) i Saint-Maximin (2b) (Fotografies: Hugo Quelart).

⁸ Vegeu DANIELE, V., TAGLIERI, G. "Synthesis of Ca(OH)₂ Nanoparticles with the Addition of Triton X-100. Protective Treatments on Natural Stones: Preliminary results". *Journal of Cultural Heritage*, vol. 13 (2012) núm. 1, p. 40-46; LÓPEZ, P., GÓMEZ, L., MARTÍNEZ, S., ÁLVAREZ, M., FORT, R. "Influence of Relative Humidity on the Carbonation of Calcium Hydroxide Nanoparticles and the Formation of Calcium Carbonate Polymorphs". *Powder Technology*, núm. 205 (2011), p. 263-269; GÓMEZ, L., LÓPEZ, P., FORT, R., ÁLVAREZ, M., ZORNOZA, A. "Aplicación de nanopartículas a la consolidación del patrimonio pétreo", a VVAA, *La ciencia y el arte II. Ciencias experimentales y patrimonio cultural II*, Madrid: Ministerio de Cultura Español, 2010, p. 39-57 i ZIEGENBALG, G., BRÜMMER, K. i PIANSKI, J. "Nano-lime: a

New Material for the Consolidation and Conservation of Historic Mortars", a VÁLEK, C. G. J. (Ed.) *HMC 2010 and RILEM TC 203-RHM final workshop*, Praga: RILEM, 2010, p. 1.301-1.309.

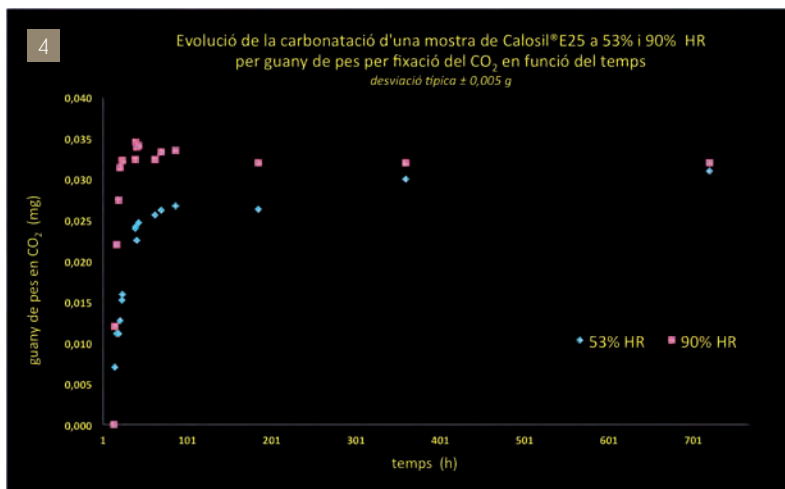
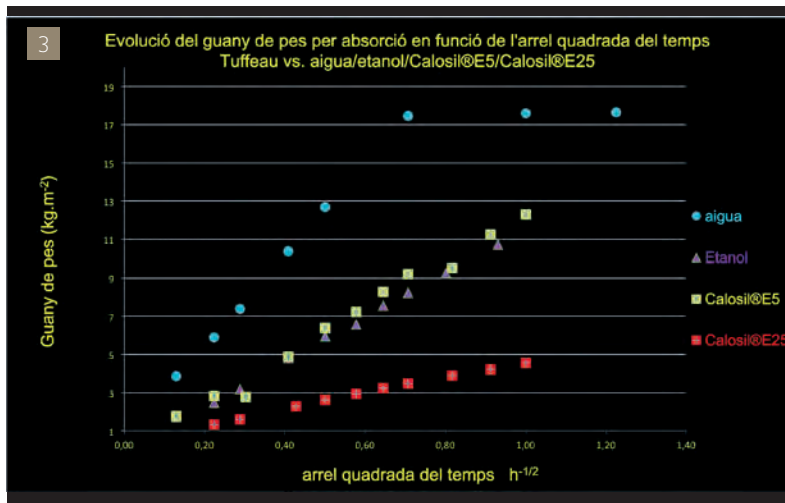
⁹ Vegeu MUSIELA, M., GHAFARI, E. "Consolidation with CaLoSil and Combined Systems to Bind Aggregates in Laboratory Made Samples Assessment of their Distribution by Methods of SEM", a *STONECORE - Nano Materials for Stone and Mortar Strengthening*, Peterborough: 2011; PIASZCZYNSKI, E. M. "Nano-lime and the Combination of Nano-lime and Silicic Acid Esters as New Possibility for the Structural Consolidation of Scaling and Peeling Surfaces", a *STONECORE - Nano Materials for Stone and Mortar Strengthening*, Peterborough: 2011; MARYNIAK-PIASZCZYNSKI, E., EGLOFFSTEIN, P. i ZIEGENBALG, G. "The Portal in Tholey-unconventional Method for the Preservation of Scaling and Shelled Sandstone (Rotligned-Sandstone)", a *Proceedings of the 11th Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Torun: Lukaszewicz E.-Niecewicz, P, 2008, p. 1.247-1.256.

¹⁰ PIASZCZYNSKI, E., ZIEGENBALG, G. "Nano-lime as a Binder for Injection Grouts and Repair Mortars", a VÁLEK, C. G. J. (Ed.), *HMC 2010 and RILEM TC 203-RHM final workshop*, Praga: RILEM, 2010, p. 1.159-1.167.

¹¹ GÓMEZ, L., LÓPEZ, P., ZORNOZA, A., ÁLVAREZ, M. i FORT, R. "Evaluación del tratamiento de consolidación de dolomías mediante nanopartículas de hidróxido de calcio en condiciones de alta humedad relativa". *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 50 (2011), núm. 2, p. 85-92.

¹² BAYER, K., KOLINKEOVA, B., MACOUNOVA, D. i MAC-HACKO, L. "Practical Experience and Results of the Use of Lime Nanosols", a *STONECORE - Nano Materials for Stone and Mortar Strengthening*, Peterborough: 2011.

¹³ Vegeu la Taula 2.



¹⁴ LÓPEZ, P., GÓMEZ, L., MARTÍNEZ, S., ÀLVAREZ, M. i FORT, R. "Influence of Relative Humidity on the Carbonation of Calcium Hydroxide Nanoparticles and the Formation of Calcium Carbonate Polymorphs". *Powder Technology*, núm. 205 (2011), p. 263-269.

¹⁵ CAMPBELL, A., HAMILTON, A., STRATFORD, T., MODESTOU, S. i IOANNOU, I. "Calcium Hydroxide Nanoparticles for Limestone Conservation: Imbibition and Adhesion", a *Adhesives and Consolidants for Conservation: Research and Applications*. Ottawa: CCI, 2011.

[3] Evolució de l'increment de pes de la pedra de Tuffeau per absorció capil·lar (aigua, etanol, CaLoSil®E5, CaLoSil®E25) en funció de l'arrel quadrada del temps per a la Tuffeau.

[4] Cinètica de carbonatació (a 53% i 90% de HR) per a dues mostres de 25 ml de CaLoSil®E25 amb una desviació típica $\pm 0,005$ g (Fotografies: Hugo Quelart).

En aquest estudi es va utilitzar el CaLoSil®E25, que és una dispersió de nanopartícules de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a una concentració de 25g/l. Aquesta es va diluir 5 cops i l'anomenarem CaLoSil®E5 (concentració de 5g/l).

Es va avaluar l'evolució del guany de pes per absorció capil·lar de les provetes a l'etanol, CaLoSil®E5 i CaLoSil®E25. Els resultats mostren que la velocitat d'absorció és inversament proporcional a la viscositat dinàmica del dissolvent i de la concentració del producte. ³

El producte es va passar prèviament per un bany d'ultrasons de 30 minuts. Es va aplicar sobre les provetes per degoteig a una quantitat fixa de 25ml de CaLoSil®E5 (equivalent a 0,125g de portlandita).

L'aplicació del producte es va fer de manera contínua per poder mesurar l'evolució de la franja capil·lar i, per tant, la seva capacitat de penetració màxima. Les aplicacions de 25ml de producte es van fer per degoteig fins a la satura-

ció, esperant a la completa absorció del producte entre cada aplicació.

En d'altres estudis, les nanopartícules en dispersió s'havien aplicat per absorció capil·lar a volum fixe ¹⁴ i per degoteig fins a la saturació i es va esperar a la completa evaporació del producte entre cada aplicació. ¹⁵

CONDICIONS DEL CURAT

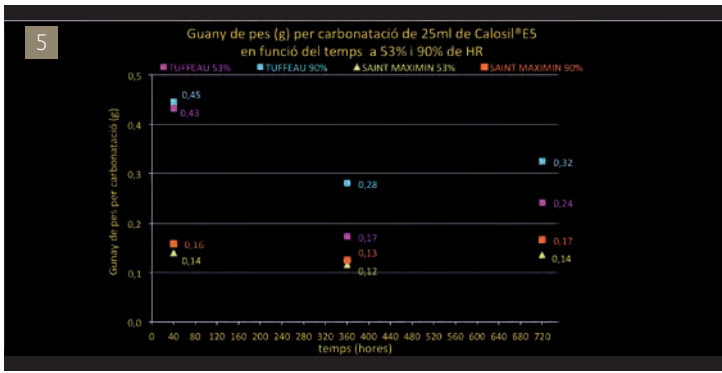
El curat del producte es va fer en condicions climàtiques controlades a 20 °C (T), a 53% i 90% (HR) i es va assegurar un flux continu de $7,2 \cdot 10^{-3}$ g CO_2 /l d'aire. La temperatura va ser assegurada i controlada per un condicionador climàtic Lieber HPM Emmerson®. La humitat relativa es va posar en equilibri mitjançant la instal·lació de solucions salines sobresaturades de nitrat de magnesi per al condicionament en càmera a 53% HR i de sulfat de zinc per a les condicions a 90% HR. El CO_2 es va

introduir mitjançant una bomba d'aire de tipus aquàrium Air Pump 200 Eheim®. Finalment, el tractament es va avaluar a 7, 15 i 30 dies de curat.

CONTROL DEL CURAT

D'una banda es va controlar la durada de la carbonatació de dues mostres de 25 ml de CaLoSil®E5. Aquestes es van posar a evaporar dins d'unes plaques de petri, condicionades posteriorment en càmeres amb control climàtic a 20 °C, 53% HR i 90% HR amb un flux constant de $7,2 \cdot 10^{-3}$ g CO_2 /l d'aire.

La cinètica de carbonatació de les mostres de CaLoSil®E5 evaporat i carbonatat a 53% i 90% (HR), va ser mesurada per gravimetria, per a la mesura del guany del pes de la mostra en funció de la durada del procés de fixació de CO_2 . ⁴ La mostra condicionada a 53% HR (en blau) presenta dues fases en l'evolució per guany de pes: una fase ràpida que dura 48 hores, seguida d'una fase més lenta on el pes s'estabilitza fins al quinzè dia de curat. El fort pen-



[5] Guany de pes (g) per carbonatació de 25 ml de CaLoSil®E5 aplicat sobre les provetes de Tuffeau i Sant-Maximin en funció del temps a 53% i 90% d'humidat relativa (Permeabilitat a l'aire de la Tuffeau 935 MiliDarcy i de la Sant-Maximin 6642) (Fotografia: Hugo Quelart).

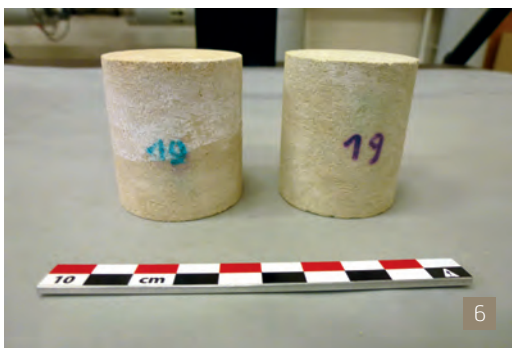
dent de la mostra condicionada a 90% HR (en rosa) indica una forta velocitat de reacció seguida d'una estabilització del pes al cap de 48 hores. La carbonatació és, doncs, més lenta a 53% HR. Això confirma que la carbonatació serà més ràpida en condicions humides.

D'altra banda, l'augment de pes per carbonatació del producte aplicat sobre les provetes en funció del temps a 53% i 90% HR també es va mesurar per gravimetria i els resultats són representats a la figura 5. Les nanopartícules aplicades a les provetes van trigar 15 dies a carbonatar a 53% HR i 7 dies a 90% HR. Les diferències de permeabilitat a l'aire de les provetes no han modificat la durada de la carbonatació.

PROTOCOL D'AVALUACIÓ DELS RESULTATS O DIAGRAMA DE FLUX

El protocol experimental d'avaluació realitzat va consistir en:

1. La mesura de l'aspecte per observació visual de les provetes un cop finalitzada la carbonatació, d'on podem concloure que van aparèixer importants emblanquinats sobre la pedra de Saint-Maximin i més atenuats sobre la de Tuffeau. 6



2. La mesura de les variacions de la duresa superficial de la zona tractada a partir de la mesura de l'amplada de 5 ratllades provocades amb un escleròmetre de Martens carregat amb un placa de mig quilogram. El test es va fer sobre les zones tractades i no tractades de cada proveta a 40 hores, 15 i 30 dies de curat. 7

L'amplada de cada ratllada va ser mesurada en tres punts, a partir de fotografies realitzades amb lupa binocular. Els resultats es presenten a la taula 3.

Condicionament	20°C; 53% HR			20°C; 90% HR		
	40 hores	15 dies	30 dies	40 hores	15 dies	30 dies
Tuffeau	3,9% ±12,2	11,7% ±10,8	23,9% ±5,7	2,4% ±16,3	16,9% ±4,4	19,03% ±8,4
Saint-Maximin	0,7% ±15,4	8,5% ±5,6	20,9% ±7,0	0,7% ±15,7	2,7% ±4,7	17,1% ±11,1

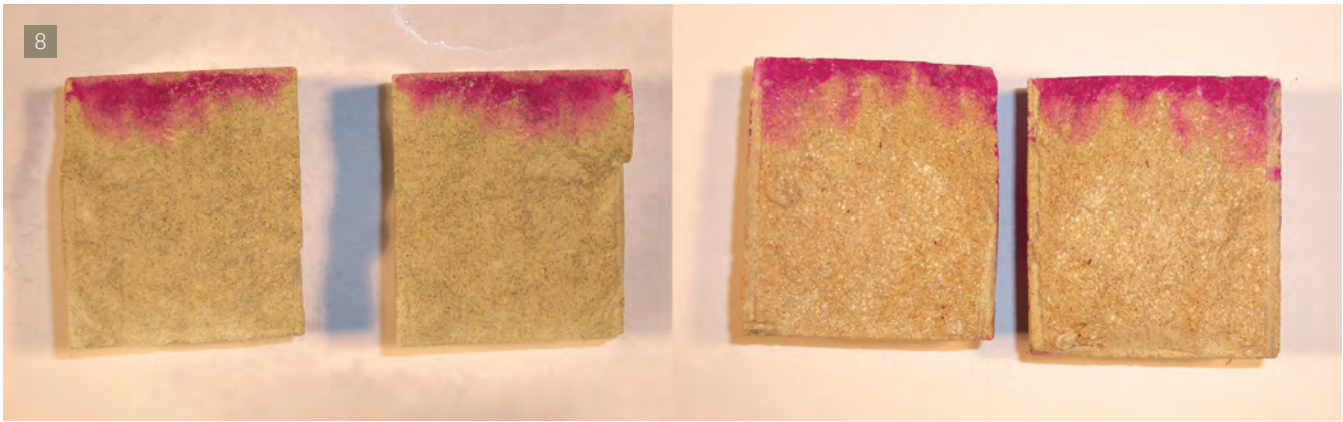
Taula 3: Increment de la duresa superficial = Disminució de l'amplada de la ratllada

Existeix un augment de la duresa superficial de les provetes del 23,9% per a la Tuffeau i del 20,9% per a la Saint-Maximin, condicionades a 53% HR, i del 19,03% per a la Tuffeau i del 17,1% per a la Saint-Maximin condicionats a 90% HR.

Les diferències són ben modestes, si tenim en compte les fortes desviacions típiques. Malgrat això, s'observa

[6] Emblanquinats sobre la Sant Maximin (a l'esquerra) i sobre la Tuffeau (a la dreta).

[7] Procediment de ratllat amb l'escleròmetre de Martens (Fotografies: Hugo Quelart).



un increment de la duresa superficial al trentè dia del curat. Aquest augment és lleugerament superior per a les mostres condicionades a 53% d'humitat relativa.

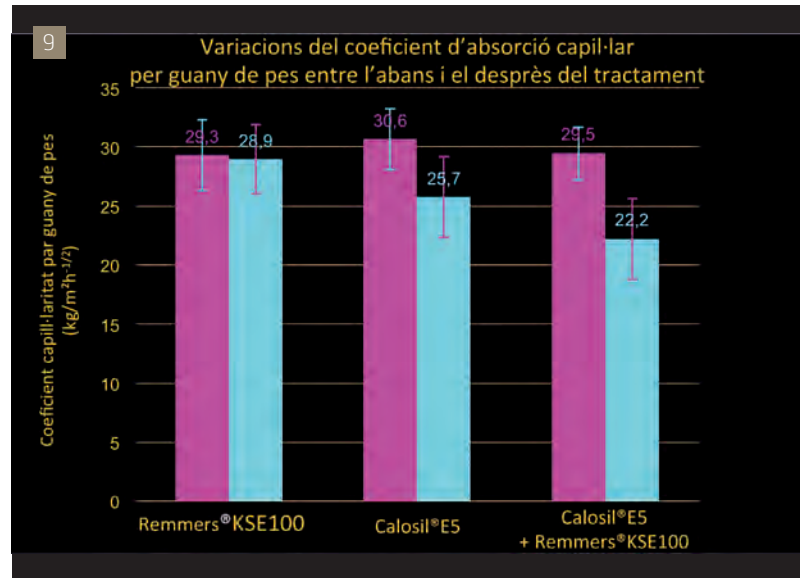
3. La mesura de la profunditat de penetració de les nanopartícules per coloració de la franja capil·lar de la secció de les provetes.

Al final de l'aplicació a 12 i 40 hores les provetes es van sectionar i vaporitzar amb una solució de fenolftaleïna.¹⁶ Aquest colorant permet posar en evidència la franja capil·lar de les nanopartícules i mesurar la profunditat de penetració en secció. ⁸

Les mesures de la profunditat de penetració i de la distribució de les nanopartícules, juntament amb l'observació visual de la franja capil·lar, descriuen la distribució de les nanopartícules com una penetració més feble i una discontinuïtat més forta de la franja capil·lar per a la pedra de Saint-Maximin.

Les nanopartícules aplicades presenten una distribució homogènia i una franja capil·lar gradual amb una penetració en profunditat d'1,2 cm per a la Tuffeau. Per a la Saint-Maximin la distribució és homogènia i la franja capil·lar discontínua, amb una penetració de 0,4 cm.

¹⁶ La fenolftaleïna és un indicador colorant que de transparent passa a rosa quan el pH es alcalí.



[8] Test de la fenolftaleïna sobre la fractura de la pedra de Tuffeau (a l'esquerra) i de la de Saint-Maximin (a la dreta) després de l'aplicació del producte.

[9] Variacions del coeficient de capil·laritat per guany de pes, abans i després del tractament (Fotografies: Hugo Quelart).

4. La mesura de les variacions del coeficient d'absorció capil·lar de la pedra de Tuffeau induïdes pel tractament.

Les variacions del coeficient d'absorció capil·lar induïdes pels tractaments es van mesurar abans i després: 25 ml de CaLoSil®E5; 3 ml de Remmers®KSE100; i la combinació de tots dos: 25 ml de CaLoSil®E5 i 24 hores després 3 ml Remmers®KSE100. ⁹

El Remmers®KSE100 va provocar una disminució del coeficient d'absorció de l'1,3%, el CaLoSil®E5 una disminució del 16% i la combinació de tots dos una disminució del 24,6%.

Finalment, el tractament amb CaLoSil®E5 ha provocat una disminució del coeficient d'absorció capil·lar del 16% per a la pedra de Tuffeau. En contrapartida, el tractament amb Remmers®KSE100 ha provocat una disminució de l'1,3%. La combinació de tots dos, una disminució del 24,6%.

Les observacions al microscopi electrònic associades a l'anàlisi química per espectrometria dispersiva d'energia realitzades sobre una mostra de CaLoSil® en combinació amb el Remmers®KSE100 aplicat 24 hores després, mostren una clara interacció entre ells. Segons el Dr. Ziegelbalg, director d'IBZ i fabricant de CaLoSil®, es podria haver format silicat càlcic. En aquest cas, la portlandita es proposaria com una solució als problemes d'enllaç entre el silicat d'etil i el suport calcari.

PROBLEMA DE LA DISPERSIÓ DE RESULTATS

La feble quantitat de matèria activa del producte fa que siguin necessàries moltes aplicacions.

L'aparició d'emblanquinats, a partir d'un cert nombre de passades del producte i quan les condicions d'aplicació no són totalment convenients (presència d'humitat en el suport, ràpida evaporació del dissolvent, sobresaturació del suport), representa un desavantatge.

L'elevada dispersió dels resultats de les variacions de la duresa superficial i de la distribució del producte, es pot explicar a causa dels nombrosos paràmetres a tenir en compte en el moment de l'aplicació (agitació, evaporació del dissolvent, saturació, humitat dins de les provetes, etc.)

No obstant això, és important retenir aquest mètode per la seva forta compatibilitat amb el suport calcari, així com per la seva forta reactivitat per increment de la superfície específica i de la puresa química.

APLICACIONS

Les nanopartícules es podrien utilitzar:

- Per a la consolidació de pedres calcàries quan presenten disgregacions i descamacions.
- Com un pre-tractament de consolidació amb silicat d'etil per a pedres calcàries.

- Com a lligant mineral per a la reintegració cromàtica de pedres calcàries quan el valor de durabilitat del re-toc sigui més important que el de la reversibilitat, per exemple en escultures exposades a l'exterior.

A causa de la seva feble quantitat de matèria activa, i a l'elevat nombre de paràmetres a tenir en compte, fa que sigui més convenient per tractar escultures que s'hagin de restaurar i ser controlades en un taller.

BIBLIOGRAFIA

BECK, K. *Étude des propriétés hydriques et des mécanismes d'altération de pierres calcaires à forte porosité* (tesi doctoral). Orléans: Université d'Orléans et Centre de Recherche Scientifique, 2006.

DANIELE, V., TAGLIERI, G. "Synthesis of Ca(OH)₂ Nanoparticles with the Addition of Triton X-100. Protective Treatments on Natural Stones: Preliminary Results". *Journal of Cultural Heritage*, 13 (2012), p. 40-46.

DELGADO RODRÍGUEZ, J. "Consolidation of Decayed Stones. A Delicate Problem with Few Practical Solutions", a LOURENÇO, P.B., ROCA, P. (Eds.) *Historical Constructions 2001. Possibilities of numerical and experimental techniques. Proceedings of the 3rd International Seminar*. Guimarães: Universidade do Minho (Portugal), 2001, p. 3-14.

DESSANDIER, D. *Guide méthodologique de sélection des pierres des monuments en termes de durabilité et compatibilité* (BGRGM/RP-50137-FR). Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BGRGM), 2000. Disponible en línia a «<http://infoterre.brgm.fr/rapports/RP-50137-FR.pdf>» [Consulta: 18 d'octubre 2013].

MARTINET, G., GUEDON, J., i LE ROUX, A. "Les statues des personnages célèbres du Grand Louvre. Caractérisation pétrographique et faciès d'altération". *Bull liaison P et Ch*, 178 (1992), p. 55-62.

MIQUEL, A., VERGÈS-BELMIN, V. i BROMBLET, P. "Selection and Characterisation of Substrates", a De WITTE, E.D. *Salt compatibility of surface treatments (SCOST): final report*. European Contract ENV4-CT98-0710. Brussel·les: KIK-IRPA, 2001.

SCHREFLER, B., DELAGE, P. *Géomécanique environnementale, risques naturels et patrimoine, (Traité Mécanique et Ingénierie des Matériaux)*, París: Hermès Science Publications, 2001. ISBN 2-7462-0228.

Fitxa tècnica de Nanorestore®CTS: «<http://www.ctseurope.com/>».

Fitxa tècnica de CaLoSil®: «<http://www.ibz-freiberg.de/en>».