

Investigación //

Nanopartículas de cal. Un nuevo método para la consolidación de la piedra caliza

En este artículo se presentan los resultados de un tratamiento de consolidación realizado en probetas de dos tipos de piedra caliza, la Tuffeau y la Saint-Maximin. El método que se utilizó era a base nanopartículas de cal en dispersión alcohólica; las probetas se acondicionaron a diferentes valores de humedad relativa, con un flujo constante de aire, durante la carbonatación del producto. Para evaluar el tratamiento, se midieron la duración de la carbonatación, la profundidad de penetración del producto y las variaciones de la dureza superficial y del coeficiente de absorción capilar de estas piedras, antes y después del tratamiento.

Este estudio se llevó a cabo bajo la dirección de Véronique Vergès-Belmin durante las prácticas realizadas en el Laboratorio de Investigación de Monumentos Históricas (LRMH) en Champs-sur-Marne (Francia) completando mi formación de Máster en Conservación-Restauración de Bienes Culturales (CRBC) en la Universidad de la Sorbona-París].

Hugo Quelart Gavalà. Conservador-restaurador diplomado por la ESCRBC y Máster CRBC Universidad ParísI. (autor, traducción).
hugoquelart@gmail.com

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

Palabras clave: nanopartículas de cal, Tuffeau, Saint-Maximin, consolidación, caliza.

Fecha de recepción: 13-10-2013

Franja capilar después de 30 minutos de absorción en etanol de un fragmento de piedra de Tuffeau (Fotografía: Hugo Queralt)

INTRODUCCIÓN GENERAL¹

La cal

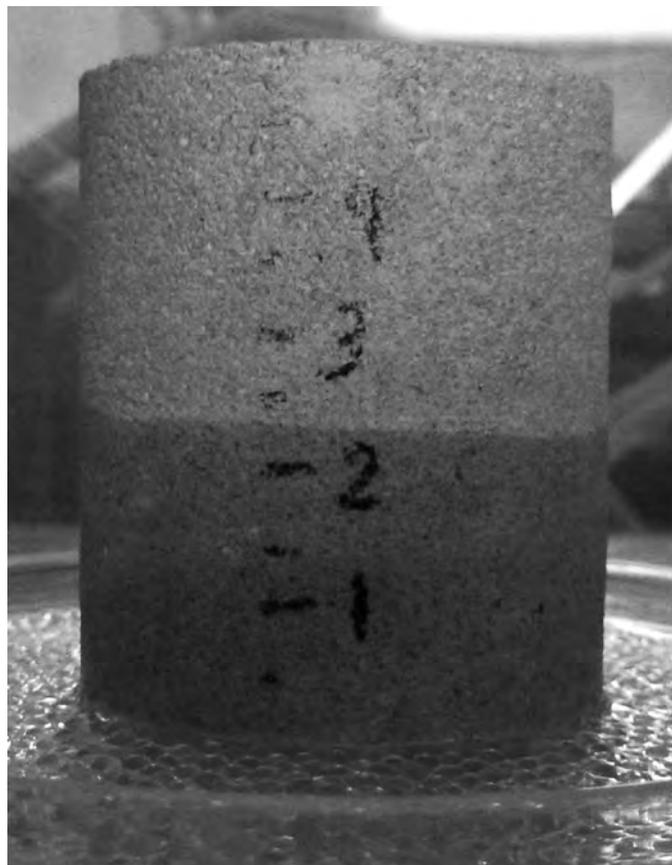
La cal es un término genérico que hace referencia a una gran tipología de materiales con distintas características. En restauración se suele utilizar la cal "aérea" fabricada tradicionalmente por un proceso de calcinación/hidratación de rocas calizas, mediante el cual se obtiene la portlandita o hidróxido cálcico, más conocido como cal apagada o en pasta.

La carbonatación de la portlandita se produce cuando el CO₂ atmosférico disuelto dentro del agua en forma de ácido carbónico, se combina con el Ca(OH)₂, dando lugar a CaCO₃ y completándose así el ciclo de la cal.

La consolidación con cal

Cabe recordar que la concentración límite de saturación de la portlandita es de 1,7 g/l a 20 °C.² Por debajo de esta concentración, la portlandita se presenta disuelta en forma de "agua de cal" y por encima en forma de dispersión o de "lechada de cal" o "agua fuerte".

El agua de cal se puede utilizar para impregnación como un consolidante de materiales carbonatados, pero su débil concentración obliga a hacer un gran número de pasadas, entre 30 y 40.³ Por contra, la lechada de cal, más concentrada pero con una capacidad de penetración inferior debido a las grandes dimensiones de las partículas, no puede ser utilizada como consolidante.⁴



PROPIEDADES DEL MATERIAL

El estudio de eficacia de consolidación con nanopartículas de cal se realizó sobre dos tipos de piedra:

- La de Tuffeau, que es una caliza silícica muy utilizada en la construcción de los castillos del Valle del Loira.
- La de Saint-Maximin, que es una caliza muy utilizada en la construcción de monumentos en la cuenca parisina.

Estas piedras son tiernas, muy porosas y presentan coeficientes de absorción capilar similares. Sus permeabilidades

¹ Este artículo ha sido traducido del original en catalán por Ariadna Olivé Soler, alumna de segundo curso de Conservación y Restauración de la ESCRBC.

² GIORGI, R., DEI, L., BAGLIONI, P. "A New Method for Consolidating Wall Paintings Based on Dispersions of Lime in Alcohol". *Studies in Conservation*, vol. 45 (2000), nº 3, p. 154-161.

³ ASHURT, J., ASHURT, N. *Practical Building Conservation. English Heritage Technical Handbook*. Vol. 1 Stone Masonry. Vol. 1. Aldershot, Hampshire: Gower Technical Press Ltd, 1994.

⁴ Ver DANIELE, V., TAGLIERI, G. y QUARESIMA, R. "The Nanolimes in Cultural Heritage Conservation: Characterisation and Analysis of the Carbonation Process". *Journal of Cultural Heritage*, nº 9 (2008), p. 294-301 y PRICE, C. "Methods of Evaluating Products for the Conservation of Porous Building Materials in Monuments". *Science and Technology for Cultural Heritage*, vol. 5 (1996) nº 1, p. 105-109.

en el aire son muy diferentes, siendo la permeabilidad de la de Tuffeau siete veces menor que la de Saint-Maximin.⁵ Se escogieron estas piedras para poder evaluar la influencia de los coeficientes de permeabilidad en el aire sobre la duración de la carbonatación.

	Tuffeau	Saint-Maximin
Porosidad total (% volumen aparente)	45,5%±1	37,7%±1
Coefficiente de absorción capilar (g.cm ⁻² min ^{-0.5})	15 a 25	25 a 35
Coefficiente de permeabilidad en el aire (Mili Darcy)	935	6642

Tabla 1: Propiedad de almacenaje y transferencia de lípidos de la Tuffeau y de la Saint-Maximin (Según BECK, 2006; MARTINET et al., 1992; DESSANDIER, 2000).

Estas piedras tiernas son muy apreciadas por su buena maniobrabilidad, a pesar de que son muy alterables. A menudo presentan disgregaciones granulares, descamaciones y descamaciones en placa para la de Tuffeau.

CARACTERÍSTICAS DE LAS PROBETAS

Los test se realizaron sobre probetas cilíndricas de 4,5 cm de diámetro y de 5 cm de altura, cortadas a partir de un bloque de Tuffeau proveniente del material de recuperación de un antiguo edificio del Valle del Loira y el de Saint-Maximin de la cantera.

Después de observar la medida y la distribución de los poros de la de Tuffeau y de la de Saint-Maximin podemos decir que las nanopartículas, con un diámetro entre 50-600 nm, tienen una medida suficientemente pequeña como para poder penetrar en la mayoría de los poros del sistema (en todos aquellos que tienen un radio superior a 0,105 µm). [pág. 116]

CARACTERÍSTICAS DEL PRODUCTO APLICADO

En los últimos años, las nuevas tecnologías han permitido la fabricación de materiales a escala nanométrica. Sus propiedades se ven, por lo tanto, modificadas respecto a las que presentaban a mayor escala.⁶

Un nanomaterial viene definido por el hecho de que, al menos, una de sus dimensiones se encuentra dentro del intervalo entre 1 y 100 nanómetros (nm). Los materiales a esta escala tienen una mayor superficie específica y, por tanto, una mayor velocidad de reacción.

A finales de los años 90 del siglo XX, un equipo de la Universidad de Florencia estudió la posibilidad de obtener dispersiones de cal con una concentración suficientemente elevada, y con un tamaño de partícula suficientemente pequeño como para poder llegar a penetrar y consolidar las pinturas murales hechas con cal. Observaron que cuando se dispersaba la cal en alcoholes alifáticos de cadena corta, disminuía la aglomeración de las partículas dentro de la dispersión, y también su velocidad de sedimentación.⁷

Este equipo patentó la síntesis de nanopartículas de Ca(OH)₂ por precipitación de soluciones de bicloruro de

calcio (CaCl₂) y de hidróxido de sodio (NaOH). Esta síntesis se realiza en una atmósfera libre de CO₂ para evitar la carbonatación de los hidróxidos de calcio sintetizados.⁸ Finalmente, el producto precipitado es lavado, y la solución de precipitación es substituida por una a base de alcoholes alifáticos de cadena corta (etanol, isopropanol o propanol) impidiendo la aglomeración de las nanopartículas formadas.

Actualmente, dos productos a base de nanopartículas de Ca(OH)₂ son comercializados:

- El Nanorestore® a base de nanopartículas de cal a 5g/l en isopropanol; comercializado por CTS, S.R.L. en Italia.
- El CaLoSil® presentado en forma de nanopartículas dispersas en etanol, isopropanol o propanol en concentraciones de 5, 25 y 50 g/l; fabricado y comercializado por IBZ-Salzchemi GmbH en Alemania.

Las nanopartículas de portlandita en dispersión alcohólica son presentadas como una mejora respecto a los métodos de síntesis tradicionales. Este nuevo método permite obtener partículas de un tamaño más pequeño (entre 50 y 600 nm), de composición química y forma bien definidas.⁹ Estas modificaciones permiten optimizar la carbonatación en las zonas tratadas gracias a una mayor reactividad por el aumento de la superficie específica y de la pureza química del producto.

Las nanopartículas han sido propuestas para la consolidación superficial de los soportes calcáreos disgregados y/o escamados, y también como un biocida debido a su pH alcalino en medio acuoso. Recientemente, han sido propuestas como puente primario entre el silicato de etilo y el soporte calcáreo.¹⁰

Este producto puede servir para consolidar superficialmente piedras calcáreas disgregadas o escamadas, cuando existe una falta de cohesión parcial o total de una fina capa superficial (submilimétrica a milimétrica).

Una vez las nanopartículas son depositadas dentro del sistema poroso y el disolvente se ha evaporado, la consolidación se producirá por carbonatación de la portlandita.

Los parámetros más importantes que influyen durante el tratamiento son la viscosidad dinámica del disolvente, la cantidad de materia activa del producto, la porosidad y la capilaridad de la piedra. La humedad relativa y la cantidad de CO₂ disponible durante la carbonatación son igualmente parámetros decisivos.

Todos los métodos de aplicación por impregnación son

del patrimonio pétreo", en VVAA, *La ciencia y el arte II. Ciencias experimentales y patrimonio cultural II*, Madrid: Ministerio de Cultura Español, 2010, p. 39-57 y ZIEGENBALG, G., BRÜMMER, K. y PIANSKI, J. "Nano-lime: a New Material for the Consolidation and Conservation of Historic Mortars", en VÁLEK, C. G. J. (Ed.) HMC 2010 and RILEM TC 203-RHM final workshop, Praga: RILEM, 2010, p. 1.301-1.309.

¹⁰ Ver: MUSIELA, M., GHAFFARI, E. "Consolidation with CaLoSil and Combined Systems to Bind Aggregates in Laboratory Made Samples Assessment of their Distribution by Methods of SEM", en *STO-NECORE - 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", en *STONECORE - Nano Materials for Stone and Mortar Strengthening*, Peterborough: 2011; MARYNIAK-PIASZCZYNSKI, E., EGLOFFSTEIN, P. y ZIEGENBALG, G. "The portal in Tholey-unconventional method for the preservation of scaling and shelled sandstone (Rotligned-Sandstone)", en *Proceedings of the 11th Congress on Deterioration and Conservation of Stone* Torun: Lukaszewicz E.-Niencewicz, P., 2008, p. 1.247-1.256.

⁵ Ver la Tabla 1.

⁶ CADEMARTIRI, L., OZIN, G.A. y LEHN, J.M. *Concepts of Nanochemistry*. Weinheim: Wiley VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009, p. 269.

⁷ Ver: GIORGI, R., DEI, L. y BAGLIONI, P. (2000). "A New Method for Consolidating Wall...", p. 154-161; AMBROSI, M., DEI, L., GIORGI, R., NETO, C. y BAGLIONI, P. "Stable Dispersions of Ca(OH)₂ in Aliphatic Alcohols: Properties and Application in Cultural Heritage Conservation". *Progr Colloid Polym Sci*, nº 118 (2001), p. 68-72; SALVADORI, B., LUIGI, D. "Synthesis of Ca(OH)₂ Nanoparticles from Diols". *Langmuir*, nº 17 (2001), p. 2.371-2.374.

⁸ GIORGI, R., DEI, L., CECCATO, M., y BAGLIONI, P. "Nanotechnologies for Conservation of Cultural Heritage: Paper and Canvas Deacidification". *Langmuir*, nº 18 (2002), p. 8.198-8.203.

⁹ Ver 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) nº 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*, nº 205 (2011), p. 263-269; GÓMEZ, L., LÓPEZ, P., FORT, R., ÁLVAREZ, M., ZORNOZA, A. "Aplicación de nanopartículas a la consolidación

¹¹ PIASZCZYNSKI, E., ZIEGENBALG, G. "Nano-lime as a Binder for Injection Grouts and Repair Mortars", en VÁLEK, C. G. J. (Ed.), HMC 2010 and RILEM TC 203-RHM final workshop, Praga: RILEM, 2010, p. 1.159-1.167.

¹² GÓMEZ, L., LÓPEZ, P., ZORNOZA, A., ÁLVAREZ, M. y 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) nº 2, p. 85-92.

¹³ BAYER, K., KOLINKEOVA, B., MACOUNOVA, D. y MACHACKO, L. "Practical Experience and Results of the Use of Lime Nanosols", en STONECORE - Nano Materials for Stone and Mortar Strengthening. Peterborough: 2011.

¹⁴ Ver la Tabla 2.

¹⁵ LÓPEZ, P., GÓMEZ, L., MARTÍNEZ, S., ÁLVAREZ, M. y FORT, R. "Influence of Relative Humidity on the Carbonation of Calcium Hydroxide Nanoparticles and the Formation of Calcium Carbonate Polymorphs". Powder Technology, nº 205 (2011), p. 263-269.

¹⁶ CAMPBELL, A., HAMILTON, A., STRATFORD, T., MODESTOU, S. y IOANNOU, I. "Calcium Hydroxide Nanoparticles for Limestone Conservation: Imbibition and Adhesion", en Adhesives and Consolidants for Conservation: Research and Applications. Ottawa: CCI, 2011.

válidos.¹¹ El más aconsejado es por goteo o utilizando cualquier método que permita la absorción capilar progresiva del producto.¹² Se debe aplicar el producto hasta la saturación de la superficie y no repetir la aplicación hasta que el disolvente se haya evaporado (ver fichas técnicas de Nanorestore® y de CaLoSil®). Es preferible aplicar el producto sobre una superficie libre de humedad y hacer un pretatamiento al alcohol.

Según los fabricantes, la sobresaturación de la piedra con el producto puede provocar la aparición de blanqueados. A pesar de esto, una aplicación continua del producto permitirá llegar a profundidades de penetración más importantes, seguramente por una mayor evolución de la franja capilar.

Los blanqueados pueden eliminarse con una esponja inmediatamente después de la aplicación o bien por microarenado a baja presión después de la carbonatación del producto.

La consolidación siempre es un proceso irreversible que puede tener consecuencias nefastas. Por este motivo, para este estudio de eficacia se escogieron dos de las piedras calizas monumentales más utilizadas en Francia.

PROCESO DE APLICACIÓN

Previamente, se habían medido los coeficientes de absorción al agua y al etanol de las probetas para evaluar el mecanismo de absorción del producto.¹³ Constatamos que, efectivamente, las propiedades pétreo-físicas de la piedra y la viscosidad dinámica del disolvente son determinantes durante el fenómeno de absorción.¹⁴

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

Tabla 2: Coeficientes de absorción capilar por ganancia de peso (kg/m².h^{0,5})

La piedra de Tuffeau absorbe más rápidamente que la de Saint-Maximin. ² [pág. 117] El etanol, al ser más viscoso que el agua, disminuye casi a la mitad los coeficientes de absorción de las dos piedras. De esta forma, la absorción es más lenta para la Saint-Maximin que para la Tuffeau, y más lenta para el etanol que para el agua.

En este estudio se utilizó el CaLoSil®E25, que es una dispersión de nanopartículas de Ca(OH)₂ a una concentración de 25g/l. Éste se diluyó 5 veces y lo denominamos CaLoSil®E5 (concentración de 5g/l).

Se evaluó la evolución de la ganancia de peso por absorción capilar de las probetas en etanol, CaLoSil®E5 y CaLoSil®E25. Los resultados muestran que la velocidad de absorción es inversamente proporcional a la viscosidad dinámica del disolvente y de la concentración del producto. ³ [pág. 118]

El producto se pasó previamente por un baño de ultrasonidos de 30 minutos. Se aplicó sobre las probetas por goteo a una cantidad fija de 25 ml de CaLoSil®E5 (equivalente a 0,125g de portlandita).

La aplicación del producto se hizo de manera continua para poder medir la evolución de la franja capilar y, por tanto, su ca-

pacidad de penetración máxima. Las aplicaciones de 25ml de producto se hicieron por goteo hasta la saturación, esperando la completa absorción del producto entre cada aplicación.

En otros estudios, las nanopartículas en dispersión se habían aplicado por absorción capilar a volumen fijo¹⁵ y por goteo hasta la saturación esperando la completa evaporación del producto entre cada aplicación.¹⁶

CONDICIONES DEL CURADO

El curado del producto se hizo en condiciones climáticas controladas a 20 °C (T), a 53% y 90% (HR) asegurando un flujo continuo de 7,2·10⁻³ g CO₂/l de aire. La temperatura fue asegurada y controlada por un acondicionador climático Lieber HPM Emmerson®. La humedad relativa se puso en equilibrio mediante la instalación de soluciones salinas sobresaturadas de nitrato de magnesio para el acondicionamiento en cámara a 53% HR y de sulfato de zinc para las acondicionadas a 90% HR. El CO₂ se introdujo mediante una bomba de aire de tipo acuario Air Pump 200 Eheim®. Finalmente, el tratamiento se evaluó a 7, 15 y 30 días de curado.

CONTROL DEL CURADO

Por un lado, se controló la duración de la carbonatación de dos muestras de 25 ml de CaLoSil®E5. Éstas se pusieron a evaporar en unas placas de petri, acondicionadas posteriormente en cámaras con control climático a 20 °C, 53% HR y 90% HR con un flujo constante de 7,2·10⁻³ g CO₂/l de aire.

La cinética de carbonatación de las muestras de CaLoSil®E5 evaporado y carbonatado a 53% y 90% (HR), fue medida por gravimetría, para la medida de ganancia del peso de la muestra en función de la duración del proceso de fijación de CO₂. ⁴ [pág. 118] La muestra acondicionada a 53% HR (en azul) presenta dos fases en la evolución por ganancia de peso: una fase rápida que dura 48 horas, seguida de una fase más lenta donde el peso se estabiliza hasta el decimoquinto día de curado. La fuerte pendiente de la muestra acondicionada a 90% HR (en rosa) indica una fuerte velocidad de reacción seguida de una estabilización del peso al cabo de 48 horas. La carbonatación es, pues, más lenta a 53% HR. Esto confirma que la carbonatación será más rápida en condiciones húmedas.

Por otro lado, el aumento de peso por carbonatación del producto aplicado sobre las probetas en función del tiempo a 53% y 90% HR también se midió por gravimetría y los resultados son representados en la figura ⁵ [pág. 119]. Las nanopartículas aplicadas a las probetas tardaron 15 días en carbonatar a 53% y 7 días a 90% HR. Las diferencias de permeabilidad al aire de las probetas no han modificado la duración de la carbonatación.

PROTOCOLO DE EVALUACIÓN DE LOS RESULTADOS O DIAGRAMA DE FLUJO

El protocolo experimental de evaluación realizado consistió en:

1. La medida del aspecto por observación visual de las probetas una vez finalizada la carbonatación, de donde podemos concluir que aparecieron importantes blanqueados sobre la piedra de Saint-Maximin y más atenuados sobre la de Tuffeau. ⁶ [pág. 119]

2. La medida de las variaciones de la dureza superficial de la zona tratada a partir de la medida del ancho de 5 rayados provocados con un esclerómetro de Martens cargado con una placa de medio quilogramo. El test se hizo sobre las zo-

nas tratadas y no tratadas de cada probeta a 40 horas, 15 y 30 días de curado. **7** [pág. 119]

El ancho de cada rayado fue medido en tres puntos, a través de fotografías realizadas con lupa binocular. Los resultados se presentan en la tabla 3.

Acondicionamiento			20°C; 53% HR		20°C; 90% HR	
Duración del curado	40 horas	15 días	30 días	40 horas	15 días	30 días
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

Tabla 3: Incremento de la dureza superficial = Disminución del ancho de la raya

Existe un aumento de la dureza superficial de las probetas de 23,9% para la Tuffeau y del 20,9% para la Saint-Maximin, acondicionadas a 53% HR, y de 19,03% para la Tuffeau y de 17,1% para la Saint-Maximin acondicionados a 90% HR.

Las diferencias son bastante modestas, teniendo en cuenta las fuertes desviaciones típicas. A pesar de esto, se observa un incremento de la dureza superficial en el trigésimo día del curado. Este incremento es ligeramente superior para las muestras acondicionadas a 53% de humedad relativa.

3. La medida de la profundidad de penetración de las nanopartículas por coloración de la franja capilar de la sección de las probetas.

Al final de la aplicación a 12 y 40 horas las probetas se seccionaron y vaporizaron con una solución de fenoltaleína.¹⁷ Este colorante permite poner en evidencia la franja capilar de las nanopartículas y medir la profundidad de penetración en sección. **8** [pág. 120]

Las medidas de la profundidad de penetración y la distribución de las nanopartículas, junto con la observación visual de la franja capilar, describen la distribución de las nanopartículas como una penetración más débil y una discontinuidad más fuerte de la franja capilar para la piedra de Saint-Maximin.

Las nanopartículas aplicadas presentan una distribución homogénea y una franja capilar gradual con una penetración en profundidad de 1,2 cm para la Tuffeau. Para la Saint-Maximin la distribución es homogénea y la franja capilar discontinua, con una penetración de 0,4 cm.

4. La medida de las variaciones del coeficiente de absorción capilar de la piedra de Tuffeau inducidas por el tratamiento.

Las variaciones del coeficiente de absorción capilar inducidas por los tratamientos se midieron antes y después: 25 ml de CaLoSil®E5; 3 ml de Remmers®KSE100; y la combinación de ambos: 25 ml de CaLoSil®E5 y 24 horas después 3 ml Remmers®KSE100. **9** [pág. 120]

El Remmers®KSE100 provocó una disminución del coeficiente de absorción del 1,3%, el CaLoSil®E5 una disminución

del 16% y la combinación de ambos una disminución del 24,6%.

Finalmente, el tratamiento con CaLoSil®E5 ha provocado una disminución del coeficiente de absorción capilar del 16% para la piedra de Tuffeau. En contrapartida, el tratamiento con Remmers®KSE100 ha provocado una disminución del 1,3%. La combinación de ambos, una disminución del 24,6%.

Las observaciones en el microscopio electrónico asociadas al análisis químico por espectrometría dispersiva de energía realizadas sobre una muestra de CaLoSil® en combinación con el

Remmers®KSE100 aplicado 24 horas después, muestran una clara interacción entre ellos. Según el Dr. Ziegelbalg, director de IBZ y fabricante de CaLoSil®, se podría haber formado silicato cálcico. En este caso, la portlandita se propondría como una solución a los problemas de enlace entre el silicato de etilo y el soporte calcáreo.

PROBLEMA DE LA DISPERSIÓN DE RESULTADOS

La débil cantidad de materia activa del producto hace que sean necesarias muchas aplicaciones.

La aparición de blanqueados, a partir de un cierto número de pasadas del producto y cuando las condiciones de aplicación no son totalmente convenientes (presencia de humedad en el soporte, rápida evaporación del disolvente, sobresaturación del soporte), representa una desventaja.

La elevada dispersión de los resultados de las variaciones de la dureza superficial y de la distribución del producto, puede explicarse debido a los numerosos parámetros a tener en cuenta en el momento de la aplicación (agitación, evaporación del disolvente, saturación, humedad dentro de las probetas, etc.)

No obstante, es importante retener este método por su fuerte compatibilidad con el soporte calcáreo, así como por su fuerte reactividad por incremento de la superficie específica y de la pureza química.

APLICACIONES

Las nanopartículas se podrían utilizar:

- Para la consolidación de piedras calizas cuando presentan disgregaciones y descamaciones.
- Como un pre-tratamiento de consolidación con silicato de etilo para piedras calizas.
- Como ligante mineral para la reintegración cromática de piedras calizas cuando el valor de durabilidad del retoque sea más importante que el de la reversibilidad, por ejemplo en esculturas expuestas en el exterior.

Debido a su débil cantidad de materia activa, y al elevado número de parámetros a tener en cuenta, hace que sea más conveniente para tratar esculturas que se tengan que restaurar y ser controladas en un taller.

¹⁷ La fenoltaleína es un indicador colorante que de transparente pasa a rosa cuando el pH es alcalino.

BIBLIOGRAFÍA

BECK, K. *Étude des propriétés hydriques et des mécanismes d'altération de pierres calcaires à forte porosité* (tesis 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", en 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 línea en «<http://infoterre.brgm.fr/rapports/RP-50137-FR.pdf>» [Consulta: 18 de octubre 2013].

MARTINET, G., GUEDON, J., y 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. y BROMBLET, P. "Selection and Characterisation of Substrates", en De WITTE, E.D. *Salt compatibility of surface treatments (SCOST): final report*. European Contract ENV4-CT98-0710. Bruselas: 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.

Ficha técnica de Nanorestore®CTS:

«<http://www.ctseurope.com/>».

Ficha técnica de CaLoSil®:

«<http://www.ibz-freiberg.de/en>».

FOTOGRAFÍAS

1 Histograma de la distribución poral de la piedra de Tuffeau y de la de Sant-Maximin según MIQUEL, A. et al., 2001 (Fotografía: Hugo Quelart).

2 Franja capilar después de 30 minutos de absorción en etanol: Tuffeau (a la derecha) y Saint-Maximin (a la izquierda) (Fotografía: Hugo Quelart).

3 Evolución del incremento de peso de la piedra de Tuffeau por absorción capilar (agua, etanol, CaLoSil®E5, CaLoSil®E25) en función de la raíz cuadrada del tiempo para la Tuffeau (Fotografía: Hugo Quelart).

4 Cinética de carbonatación (a 53% y 90% de HR) para dos muestras de 25 ml de CaLoSil®E25 con una desviación típica ffl 0,005 g (Fotografía: Hugo Quelart).

5 Ganancia de peso (g) por carbonatación de 25 ml de CaLoSil®E5 aplicado sobre las probetas de Tuffeau y Sant-Maximin en función del tiempo a 53% y 90% de humedad relativa (Permeabilidad en el aire de la Tuffeau 935 MiliDarcy y de la Sant-Maximin 6642) (Fotografía: Hugo Quelart).

6 Blanqueado sobre la Sant Maximin (a la izquierda) y sobre la Tuffeau (a la derecha) (Fotografía: Hugo Quelart).

7 Procedimiento de rayado con el esclerómetro de Martens (Fotografía: Hugo Quelart).

8 Test de la fenolftaleína sobre la fractura de la piedra de Tuffeau (a la izquierda) y de la piedra de Sant-Maximin (a la derecha) después de la aplicación del producto (Fotografía: Hugo Quelart).

9 Variaciones del coeficiente de capilaridad por ganancia de peso, antes y después del tratamiento (Fotografía: Hugo Quelart).