

Procés de carbonatació en la pintura al fresc amb morters calcítics i dolomítics.

The carbonation process in fresco painting with calcitic and dolomitic mortars.

Núria Oriols Pladevall / nuria.oriols@museunacional.cat / **Codi Orcid:** 00-0002-4078-9144

Doctora per la Universitat Politècnica de Catalunya, llicenciada en Químiques per la Universitat Autònoma de Barcelona i diplomada en Conservació-Restauració per l'ESCRBCC. Àrea de Restauració i Conservació Preventiva del Museu Nacional d'Art de Catalunya.

Doctorate from the Polytechnic University of Catalonia, Degree in Chemistry from the Autonomous University of Barcelona and Diploma in Conservation-Restoration from the ESCRBCC. Department of Restoration and Preventative Conservation at the Catalan National Museum of Art.

Nati Salvadó Cabré / nativitat.salvado@upc.edu / **Codi Orcid:** 0000-0003-2266-2390

Doctora en Química per la Universitat de Barcelona. Grup d'Anàlisi de Materials de Patrimoni Cultural. Departament d'Enginyeria Química. EPSEVG. Universitat Politècnica de Catalunya-BarcelonaTech (UPC).

Doctor of Chemistry from the University of Barcelona. Analysis of Materials and Cultural Heritage Group. Department of Chemical Engineering. Polytechnic School of Engineering of Vilanova i la Geltrú (EPSEVG). Polytechnic University of Catalonia-BarcelonaTech (UPC).

Salvador Butí Papiol / salvador.butip@upc.edu / **Codi Orcid:** 0000-0002-4636-7428

Doctor en Química per la Universitat de Barcelona. Grup d'Anàlisi de Materials de Patrimoni Cultural. Departament d'Enginyeria Química. EPSEVG. Universitat Politècnica de Catalunya-BarcelonaTech (UPC).

Doctor of Chemistry from the University of Barcelona. Analysis of Materials and Cultural Heritage Group. Department of Chemical Engineering. Polytechnic School of Engineering of Vilanova i la Geltrú (EPSEVG). Polytechnic University of Catalonia-BarcelonaTech (UPC).

Trinitat Pradell i Cara / trinitat.pradell@upc.edu / **Codi Orcid:** 00-0002-8720-5492

Doctora en Física per la Universitat de Barcelona. Grup d'Anàlisi de Materials de Patrimoni Cultural. Departament de Física, Centre de Recerca en Ciència i Enginyeria Multiescala de Barcelona. Universitat Politècnica de Catalunya-BarcelonaTech (UPC). Campus Diagonal Besòs.

Doctor of Physics from the University of Barcelona. Analysis of Materials and Cultural Heritage Group. Department of Physics, Barcelona Centre for Research in Multiscale Science and Engineering. Polytechnic University of Catalonia-BarcelonaTech (UPC). Diagonal Besòs Campus.

El procés de carbonatació en una pintura al fresc segueix els mateixos processos que en els sistemes biogènics. S'inicia amb la formació de carbonat de calci amorf hidratat, $\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, que s'estabilitza a la superfície de les pintures, tant en morters calcítics com dolomítics, i a l'interior es transforma en calcita, o calcita i aragonita quan el morter és dolomític. En els morters dolomítics, l'hidròxid de magnesi no reacciona amb el CO_2 mentre quedi hidròxid de calci per carbonatar, esdevenint, per tant, morters més reactius a llarg termini.

The process of carbonation in a fresco painting follows the same processes as it does in biogenic systems. It starts with the formation of hydrated amorphous calcium carbonate, $\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, which stabilises on the surface of the paintings, both in calcitic and dolomitic mortars, and in the interior transforms into calcite, or calcite and aragonite if the mortar is dolomitic. In dolomitic mortars, magnesium hydroxide does not react with the CO_2 while there is still calcium hydroxide to carbonate. As a result, they are more reactive mortars in the long term.

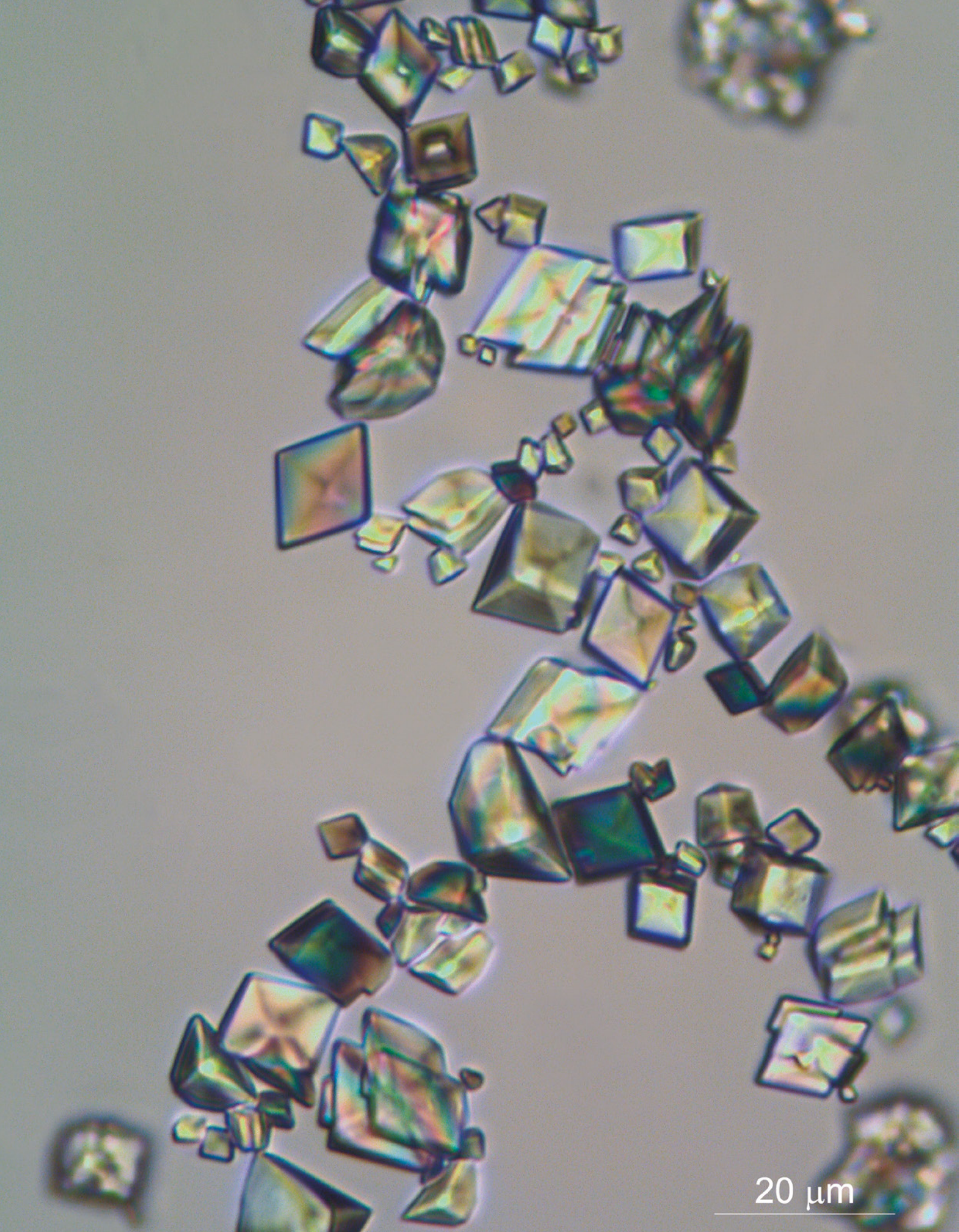
Paraules clau: Pintura mural, fresc, carbonatació, morter calcític, morter dolomític, ACC carbonat de calci amorf, portlandita, brucita.

Keywords: Mural painting, fresco, carbonation, calcitic mortar, dolomitic mortar, ACC amorphous calcium carbonate, portlandite, brucite.

Data de recepció · **Date received:** 19-II-2024

Data d'acceptació · **Date accepted:** 28-II-2024

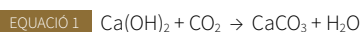
Pintura // [27]



20 μm

INTRODUCCIÓ

Si a un estudiant de conservació-restauració se li demana que esmenti una reacció química, pot ser que la primera que recordi sigui la reacció de carbonatació d'un morter de calç, on l'hidròxid de calci o portlandita (la calç amarada) reacciona amb el diòxid de carboni per formar carbonat de calci i aigua:



Aquesta equació química –que simplifica un procés complex de transformacions– és la base de la tècnica pictòrica, emprada des de l'antiguitat, que anomenem fresc.

Tots hem vist reproduïda moltes vegades aquesta mateixa equació en els manuals de referència de restauració de pintura mural. En els textos de Paolo i Laura Mora i Paul Philippot, per exemple, hi apareixen diverses recomanacions pràctiques a tenir en compte a l'hora de pintar un fresc, condicionades precisament per les particularitats de la reacció de carbonatació, especialment referides al paper cabdal que hi desenvolupa la presència d'aigua. En algun paràgraf hi trobem escrit: “és essencial que hi hagi prou aigua per formar una **dissolució sobresaturada de carbonat de calci** (la solubilitat del carbonat de calci en aigua és de 0,012 g/L). Per aquest motiu els materials en contacte directe amb el morter (pedra o maons del mur) han d'estar ben humitejats perquè no absorbeixin massa aigua del mateix morter”.¹ També adverteixen que “quan el morter s'asseca massa ràpidament, és a dir, quan el lloc per preparar el treball

és massa càlid, massa ventilat o insuficientment humit, el procés d'assecatge s'altera. El resultat és que la superfície perd cohesió i la mateixa pintura al fresc perd qualitat perquè els colors es fan més pàl·lids”.²

Semblaria, a priori, que la carbonatació és una reacció química ja prou coneguda i que no amaga cap secret. No obstant això, a l'hora d'estudiar analíticament mostres de pintura mural per tal de definir-ne la tècnica pictòrica, ens ha sorprès trobar-hi diferents fases de carbonat de calci distribuïdes estratigràficament entre les diverses capes que conformen la pintura: la capa de morter, la capa pictòrica i la superfície.

La necessitat d'interpretar aquests resultats ens ha portat a fixar-nos l'objectiu d'entendre químicament, pas a pas, com es produeix la carbonatació d'un morter de calç –sigui calcítica o sigui dolomítica– en el context d'una pintura al fresc.

Considerem que el terme “fresc” descriu una pintura sobre un mur acabat de preparar amb un morter de calç, perquè a les fonts escrites medievals, com el text del monjo Teòfil,³ hi llegim l'expressió *recenti muro* que, amb el pas dels anys, s'ha acabat traduint per mur fresc. El mur acabat de preparar conté encara una quantitat important d'aigua. Aquesta aigua, com apunten els Mora i Philippot, desenvolupa un paper clau en la reacció de carbonatació. L'aigua permet la solubilització i la dissolució dels reactius. És a partir de la reactivitat química de les dissolucions aquoses obtingudes, principalment amb ions calci Ca^{2+}

¹ Traducció dels autors del present article al català de l'original en anglès: MORA, P.; MORA L.; PHILIPPOT, P. *Conservation of wall paintings*. London, Boston: Butterworths 1984, p. 52.

² Traducció dels autors del present article al català de l'original en anglès: *Ibidem*.

³ “*Qui prasinus est quasi confectio quaedam habens similitudinem viridis coloris et nigri, cuius natura talis est, quod non teritur super lapidem sed missus in aquam resoluitur et per pannum diligenter colatur; cuius usus in recenti muro pro viridi colore satis utilis habetur*”. THEOPHILUS, *De diversis artibus* [translated from the Latin with introduction and notes by C.R. Dodwell]. London, Edinburgh, Paris, Melbourne, Toronto and New York: Thomas Nelson and Sons Ltd, 1961, p. 5.

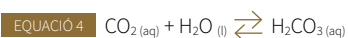
⁴ Les constants d'equilibri a 25°C per a les reaccions 4, 5 i 6 són respectivament $K_4=1,7 \cdot 10^{-3}$, $K_5=2,5 \cdot 10^{-4}$ i $K_6=5,61 \cdot 10^{-11}$

⁵ MOOREHEAD, D.R. "Cementation by the carbonation of hydrated lime". *Cement and Concrete Research*. Volume 16 (1986), núm. 5, p. 700-708.

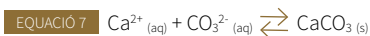
i ions carbonat CO_3^{2-} , que es forma el carbonat de calci, el producte responsable d'aglutinar i fixar al mur les partícules de pigment. Si volem entendre com evoluciona l'assecatge d'un morter i es forma una pintura al fresc, cal conèixer, doncs, amb detall, les diferents transformacions químiques que van tenint lloc en la dissolució aquosa, i també com hi poden influir canvis en els paràmetres de l'entorn (com ara pH, temperatura, concentració de diòxid de carboni) o la presència d'altres ions.

LA CARBONATACIÓ DELS MORTERS DE CALÇ

Perquè s'iniciï la carbonatació en un morter de calç, s'han de donar simultàniament dos processos: **[i]** la dissolució de l'hidròxid de calci o portlandita Ca(OH)_2 en l'aigua retenguda en l'estructura porosa del morter (equació 2) i **[ii]** la difusió del diòxid de carboni CO_2 atmosfèric, la seva dissolució en la fase aquosa (equació 3) i la reacció amb l'aigua i dissociació (equacions 4, 5, i 6).



La dissolució saturada de ions Ca^{2+} i de ions OH^- (amb valors alts de pH) afavoreix la formació de l'ió carbonat CO_3^{2-} per damunt de l'ió hidrogencarbonat HCO_3^- i especialment de l'àcid carbònic H_2CO_3 . En aquest medi aquós té lloc la formació del carbonat de calci CaCO_3 (equació 7).⁴



La reacció de carbonatació que, en síntesi, experimental l'hidròxid de calci amb despeniment de calor, $\Delta H = -74 \text{ kJ/mol}$, és la suma de les equacions 2-7, és a dir, l'equació 1 que trobem extensament reportada a la literatura.⁵



El carbonat de calci, en general a la natura, pot presentar diverses fases cristal·lines i amorfes. Tal com veiem a la **TAULA 1** són principalment: carbonat de calci amorf, ACC (de l'anglès, *Amorphous Calcium Carbonate*), monohidrocalcita, vaterita, aragonita i calcita. La calcita és la fase més estable, i també la més abundant, de tots els polimorfes de carbonat de calci CaCO_3 .

S'ha vist que els processos de carbonatació que es produeixen en entorns naturals, com ara la formació de closques de petxines, coralls o punxes d'erions de mar, segueixen la seqüència següent de transformacions:⁶

TAULA 1

COMPOST		Ks (25 °C)	REFERÈNCIA
Hidròxid de calci	Ca(OH)_2	$10^{-5,299}$	HAYNES, W.M. 2016
Calcita	CaCO_3	$10^{-8,474}$	HAYNES, W.M. 2016
Aragonita	CaCO_3	$10^{-8,336}$	RODRIGUEZ-NAVARRO <i>et al.</i> 2015
Vaterita	CaCO_3	$10^{-7,914}$	RODRIGUEZ-NAVARRO <i>et al.</i> 2015
Monohidrocalcita	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$10^{-7,6}$	BRECEVIC <i>et al.</i> 2008
Ikaita	$\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$10^{-7,461}$	BRECEVIC <i>et al.</i> 2008
ACC anhidre	CaCO_3	$10^{-7,004}$	RODRIGUEZ-NAVARRO <i>et al.</i> 2015
ACC hidratat	$\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$10^{-6,398}$	BRECEVIC, L. 1989
Hidròxid de magnesi	Mg(OH)_2	$10^{-11,251}$	HAYNES, W.M. 2016
Magnesita	MgCO_3	$10^{-5,166}$	HAYNES, W.M. 2016
Nesquehonita	$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$10^{-5,623}$	HAYNES, W.M. 2016
Lansfordita	$\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$10^{-5,421}$	HAYNES, W.M. 2016
Hidromagnesita	$\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$10^{-38,47}$	NGUYEN <i>et al.</i> 2022
Dypingita	$\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$10^{-34,94}$	NGUYEN <i>et al.</i> 2022
-	$\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$10^{-34,93}$	HARRISON <i>et al.</i> 2019
Artinita	$\text{Mg}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$10^{-18,67}$	NGUYEN <i>et al.</i> 2022

[TAULA 1] Productes de solubilitat de diferents compostos de Ca i Mg.

ACC hidratat → ACC (menys hidratat i menys desordenat) → ACC anhidre → vaterita
 → aragonita → calcita

En condicions de sobresaturació, les carbonatacions que originen biominerals sempre s'inicien amb la formació de carbonat de calci amorf, ACC, el compost més soluble i menys estable de tots els polimorfes de carbonat de calci, que es va transformant successivament en fases cada cop més estables.⁷

L'ACC es va identificar, per primera vegada, a principis del segle XX, amb l'ajuda de la microscòpia òptica, després de separar-lo d'organismes vius i aïllar-lo del medi aquós. Quan s'observen materials amorfs sota el microscopi amb polaritzadors creuats no presenten birefringència i, per tant, es va poder diferenciar l'ACC dels altres polimorfes cristal·lins de carbonat de calci. Avui se sap que les formes metaestables de carbonat de calci amorf presenten una composició aproximada a $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i que, en canvi, les formes amorfes amb menys quantitat d'aigua, o anhidres, són transitòries. L'ACC també s'ha identificat en assajos de laboratori de precipitació de carbonat de calci a partir de dissolucions sobresaturades. Se separen dues fases líquides diferenciades i, en una d'elles, s'hi forma un precipitat gelatinós de carbonat de calci amorf.⁸

La carbonatació en condicions de sobresaturació és sempre un procés continuat. S'inicia amb la formació d'un líquid dens que evoluciona cap a la formació d'ACC hidratat, i aquest, progressivament, dona lloc a estructures menys hidratades fins a arribar a l'ACC anhidre, a partir del qual s'originen els polimorfes cristal·lins. Aquest líquid dens conté clústers de pre-nucleació⁹ que s'agreguen i formen nanopartícules d'ACC.

En una pintura al fresc, el procés de carbonatació està sotmès a unes condicions ambientals de temperatura, pressió i humitat relativa molt semblants a les condicions que afecten els processos de biomineralització. Durant el procés d'assecatge d'una pintura al fresc, la dissolució aquosa en contacte amb el morter també assoleix condicions de sobresaturació respecte a la formació de carbonat de calci, perquè l'hidròxid de calci és més soluble que qualsevol dels polimorfes de carbonat de calci.

TAULA 1

Arran d'això, hem fet la hipòtesi que la carbonatació en una pintura al fresc, antropogènica, pot seguir una evolució molt semblant a la dels processos biogènics. Amb l'objectiu de confirmar les fases que es formen progressivament en la carbonatació, a curt i llarg termini,

hem monitorat l'assecatge de maquetes de morters i de pintures al fresc, amb diferents tècniques d'anàlisi, i també l'assecatge de gotes de dissolucions saturades d'hidròxids, de calci i de magnesi.

Per trobar semblances i diferències entre morters calcítics i dolomítics, hem avaluat com pot influir en la carbonatació la presència d'hidròxid de magnesi $\text{Mg}(\text{OH})_2$ o d'ions magnesi Mg^{2+} . Tradicionalment, les matèries primeres dels morters han estat sorres i pedres calcàries de l'entorn. Segons si la pedra calcària és calcítica CaCO_3 o dolomítica $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, després de la cocció s'obté respectivament calç viva CaO o una barreja d'òxids $\text{CaO} + \text{MgO}$. I després de les hidratacions respectives, s'aconsegueix la calç calcítica¹⁰ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o la calç dolomítica¹¹ $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Mg}(\text{OH})_2$. Segons la norma *European Standard EN-459-1:2015* podem reconèixer la utilització de calç dolomítica en un morter per la identificació d'una proporció determinada de compostos de magnesi. Aquests compostos són habitualment l'òxid de magnesi o periclasi, MgO i l'hidròxid de magnesi o brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$.¹²

No hi ha gaires evidències del fet que l'hidròxid de magnesi dels morters dolomítics acabi reaccionant, com ho fa la portlandita, i formi carbonat de magnesi o magnesia, MgCO_3 , ni tampoc qualsevol altre dels possibles carbonats i hidroxicarbonats hidratats de magnesi. **TAULA 1** Cap d'aquests compostos no s'ha identificat en morters de recent creació on es detecta encara hidròxid de magnesi sense carbonatar. Aquest fet suggereix que la seva cinètica de carbonatació és molt lenta.¹³ Per contra, en alguns estudis de morters dolomítics antics¹⁴ s'hi ha identificat hidromagnesita, encara que s'apunta que pugui tractar-se d'un producte de neoformació, format molt després del moment de creació del morter.

⁶ ADDADI, L.; RAZ, S.; WEINER, S. "Taking advantage of disorder: Amorphous calcium carbonate and its roles in biomineralization". *Advanced Materials*. Vol. 15 (2003), núm. 12, p. 959-970. DOI:10.1002/adma.200300381.

⁷ MELDRUM, F.C. "Calcium carbonate in biomineralisation and biomimetic chemistry". *International Materials Reviews*. Vol. 48 (2003), núm. 3, p. 187-224. DOI:10.1179/095066003225005836

⁸ S'ha descrit aquest procés dient que es forma una emulsió de líquids de diferents densitats que experimenta una separació de fases líquid-líquid tipus binodal o espinodal. Vegeu WALLACE, A.F. [et alt.]. "Microscopic evidence for liquid-liquid separation in supersaturated CaCO_3 solutions". *Science*, (2013), núm. 80. <https://doi.org/10.1126/science.1230915>

⁹ Els clústers de pre-nucleació són associacions dinàmiques dels ions calci Ca^{2+} i dels ions carbonat CO_3^{2-} o dels parells iònics $\text{CaCO}_3^0_{(aq)}$ que formen cadenes lineals, cadenes ramificades o anells, on l'aigua s'integra formant part de l'estructura desordenada.

¹⁰ La calç anomenada calcítica conté un 97-98% de CaCO_3 i la resta MgCO_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 i SiO_2 .

¹¹ La calç anomenada dolomítica conté un 35-45% de MgCO_3 .

¹² BLAEUER, E.J. C.; JAEGER, E. "Analysis and recognition of dolomitic lime mortars". A: BÉARAT, D.P. H.; FUCHS, M.; MAGGETTI M. (eds.) *Roman wall painting: materials, techniques, analysis and conservation: proceedings of the International Workshop, Fribourg 7-9 March 1996*. Fribourg: Institute of Mineralogy and Petrography, 1997, p. 223-235.

¹³ LANAS, J. [et alt.]. "Mechanical properties of masonry repair dolomitic lime-based mortars". *Cement and Concrete Research*. Vol. 36 (2006), núm. 5, p. 951-960.

¹⁴ PONCE-ANTÓN, G. [et alt.]. "Multi-analytical approach for chemical-mineralogical characterization of reaction rims in the lime mortars from Amaiur Castle (Navarre, Spain)". *Microchemical Journal*. Vol. 152 (2020); VILLASEÑOR, I.; PRICE, C.A. "Technology and decay of magnesian lime plasters: the sculptures of the funerary crypt of Palenque, Mexico". *Journal of Archaeological Science*. Vol. 35 (2008), núm. 4, p. 1030-1039; GIUSTETTO, R. [et alt.]. "Deterioration of building materials and artworks in the 'Santa Maria della Stella' church, Saluzzo (Italy): Causes of decay and possible remedies". *Studies in Conservation*. Vol. 62 (2017), núm. 8, p. 474-493.

¹⁵ Paolo Mora, Laura Mora i Paul Philippot recomanen un període d'envelliment de sis mesos, Vitruvi recomanava tres anys i la norma *NBE FL-90* recomana dues setmanes.

¹⁶ Hematites KREMER 48651; Ocre vermell KREMER 41550; Ocre groc KREMER 48000; Negre vinya KREMER 12015; Aerinita procedent de dipòsits de Les Avellanes (Les Avellanes i Santa Linya, comarca de la Noguera).

¹⁷ L'aigua de calç és una dissolució saturada dels hidròxids Ca(OH)_2 o $\text{Ca(OH)}_2 + \text{Mg(OH)}_2$.

ELABORACIÓ DE MAQUETES I PREPARACIONS DE LABORATORI

Per preparar diferents rèpliques de laboratori que ens permetin seguir l'evolució de la carbonatació, principalment, hem emprat calçs en pasta comercials, calcítica (CL90 S PL segons norma *EN-459-1*) i dolomítica (DL85S segons norma *EN-459-1*). La calç en pasta és la dispersió que s'obté quan s'afegeix aigua a la calç viva, sigui CaO o sigui $\text{CaO} + \text{MgO}$, i és precisament el tipus de calç que s'usa en la pintura mural al fresc. A les calçs en pasta, el contacte prolongat dels cristalls de portlandita amb aigua –el que es coneix com a envelliment¹⁵ de la calç– en modifica l'estructura i fa disminuir la mida de partícula de l'hidròxid. L'aigua afavoreix que del prisma hexagonal del cristall de portlandita se'n separin plaquetes hexagonals col·loïdals. Aquest procés d'envelliment fa augmentar la superfície específica de la portlandita que aporta més fàcilment ions Ca^{2+} i ions OH^- a la dissolució, i

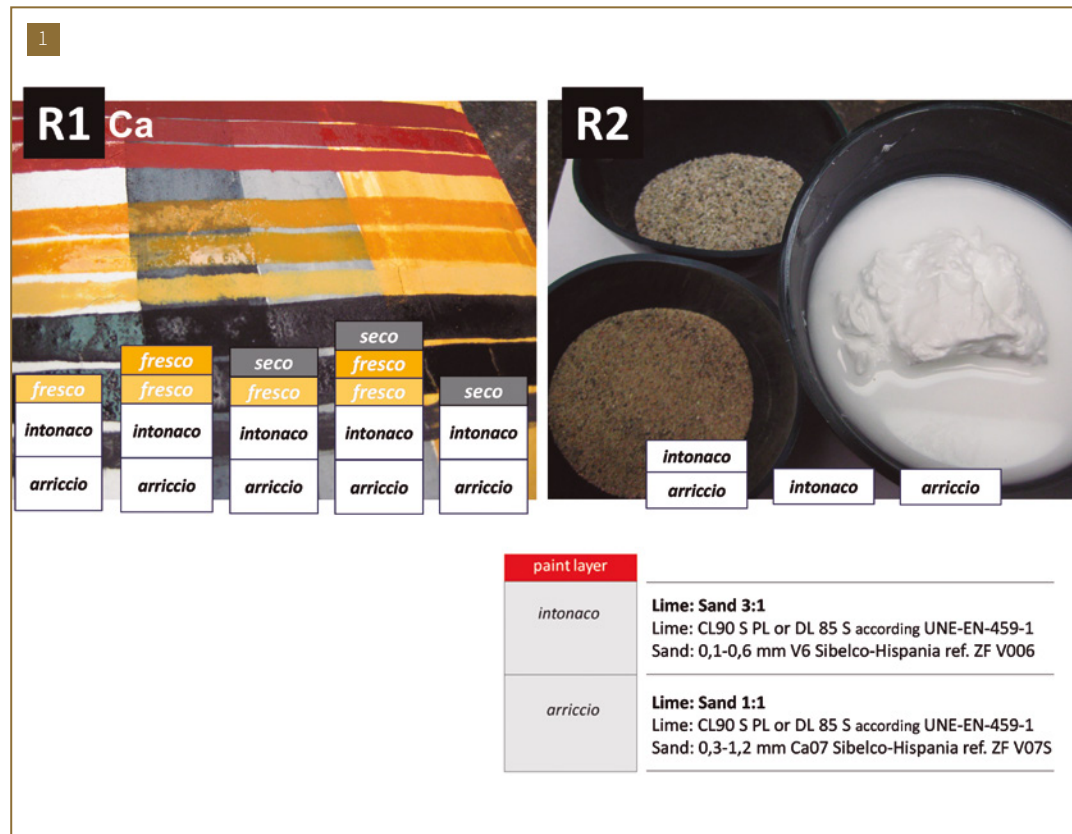
s'assoleixen així més ràpidament concentracions elevades, que apropen la dissolució a condicions de sobresaturació.

Per reproduir capes de pintura al fresc i al sec hem utilitzat pigments¹⁶ barrejats amb aigua o amb aigua de calç,¹⁷ i pigments barrejats amb substàncies orgàniques (cola animal, rovell d'ou, oli i caseïna).

També hem fet servir hidròxid de calci Ca(OH)_2 i la barreja d'hidròxid de calci i d'hidròxid de magnesi $\text{Ca(OH)}_2 + \text{Mg(OH)}_2$ per preparar dissolucions de diferents concentracions.

Hem elaborat els següents tipus de preparacions i rèpliques de laboratori amb aquests materials per monitorar les diferents fases del procés de carbonatació:

- **MAQUETES DE PINTURA**, amb diferents combinacions de capes al fresc i al sec sobre morters, tant



[1] **R1:** Imatges de detall de maquetes de pintura mural en procés, amb les diferents combinacions realitzades de capes de pintura al fresc i al sec (aquestes pintades al cap de 30 dies d'assecatge, barrejant els pigments amb diferents tipus d'aglutinants orgànics o amb lletada de calç). **R2:** Imatge dels productes de partida emprats per a l'elaboració de morters (calç en pasta i sorres) amb la composició que s'indica a la taula de sota (Imatge: els autors del present article).

calcítics com dolomítics, preparats a partir de calç en pasta comercial. ¹ ^{R1}

- **MAQUETES DE MORTERS**, fets a partir de la barreja de sorra de diferents granulometries i calç en pasta comercial, calcítica o dolomítica. ¹ ^{R2}

- **SUSPENSIO DE CALÇ EN AIGUA**. Dispersions de calç en pasta comercial, tant calcítica com dolomítica, deixades reposar durant tot un any, en recipients tancats. Després d'aquest temps, s'observa la formació i separació de tres capes: **[i]** un tel superficial translúcid sobre **[ii]** una dissolució saturada transparent que anomenem aigua de calç, damunt d'una **[iii]** dispersió blanca de calç en pasta. ² ^{R3}

- **GOTES D'AIGUA DE CALÇ**. Gotes d'entre 100 i 300 µL de les aigües de calç, ² ^{R3} **[ii]** calcítica i dolomítica dipositades sobre portaobjectes i deixades assecar a l'aire. ² ^{R4}

- **GOTES DE SOLUCIONS AQUESES D'HIDRÒXIDS**. Gotes d'entre 100 i 300 µL de dissolucions de diferents concentracions dels hidròxids, ja sigui Ca(OH)₂ o la barreja de Ca(OH)₂+Mg(OH)₂ dipositades sobre portaobjectes i deixades assecar a l'aire. ² ^{R4}

El seguiment analític del procés d'assecatge en les maquetes, ens permet obtenir informació de quina és l'evolució de la carbonatació a llarg termini (quatre anys, en aquest cas) i en tres dimensions, de forma propera al que s'esdevé en una pintura al fresc. En canvi, monitorar l'evolució de la carbonatació de gotes de dissolucions aquoses sobresaturades, ens permet aconseguir informació a curt termini respecte de quina és la seqüència de nucleació i creixement de cristalls en el procés de carbonatació dels hidròxids, en un model sintètic de dues dimensions. Un avantatge de la utilització del sistema de gotes, és que ens permet interrompre el procés en qualsevol moment de la carbonatació, simplement forçant l'eliminació de l'aigua de la dissolució, ² ^{R4B} i documentar-ho.

La presència d'aigua és crítica perquè pugui avançar la carbonatació, atès que no observem cap canvi en la morfologia, distribució i quantitat de partícules de carbonat de calci formades en les gotes, després de 30 dies d'haver aturat el procés.¹⁸

En fer les preparacions, hem tingut en compte que de tots els factors que influeixen en la carbonatació, els paràmetres

que més poden determinar el grau de reacció són la humitat relativa i, amb menys impacte, la temperatura i la concentració de diòxid de carboni, a banda de la superfície específica de les partícules de calç. Així, les diferents preparacions de laboratori han carbonatat totes elles en les mateixes condicions ambientals de temperatura (20 ± 2 °C), humitat relativa (50 ± 5%) i en una concentració de CO₂ atmosfèric de 665-680 ppm.

Per dur a terme les anàlisis d'aquestes preparacions (maquetes, suspensions i gotes) hem utilitzat les tècniques de microscòpia òptica, microscòpia electrònica SEM-EDS,¹⁹ espectroscòpia d'infraroig µFTIR²⁰ i espectroscòpia Raman. Quan s'ha considerat necessari, s'han complementat els resultats obtinguts amb tècniques basades en llum sincrotró (µSR-FTIR²¹ i µSR-XRD²²) que han permès estudiar la distribució dels compostos a les estratigrafies i identificar compostos minoritaris, gràcies a la gran brillantor i petites dimensions del feix espacial.

FASES INICIALS DE CARBONATACIÓ DEL MORTER

Durant els primers trenta dies d'assecatge d'un morter, hem vist que l'hidròxid de calci va reaccionant amb el diòxid de carboni, tant si la calç és calcítica com dolomítica i que, per contra, l'hidròxid de magnesi no reacciona. A la figura ³ on es presenten els espectres d'infraroig de les primeres cent micres de gruix de la superfície dels morters, obtinguts durant aquest període inicial, s'observa que la quantitat d'hidròxid de calci va minvant amb el temps i no ho fa l'hidròxid de magnesi. La intensitat de la banda de vibració del grup -OH de l'hidròxid de calci a 3645 cm⁻¹ va disminuint, mentre que es manté invariable la intensitat de la banda a 3690 cm⁻¹ associada a la mateixa vibració de l'hidròxid de magnesi.

La formació de carbonat de calci també s'observa a la mateixa figura ³ per l'augment de la intensitat de la banda de la vibració ν₃ del grup carbonat al voltant de 1400 cm⁻¹. Al cap de dues hores d'assecatge, en aquesta regió ν₃ s'hi defineixen dues bandes: una centrada entre 1410-1415 cm⁻¹ i l'altra al voltant de 1470-1475 cm⁻¹. Aquest desdoblament de bandes és característic dels espectres d'infraroig del carbonat de calci amorf ACC. Així doncs, com passa en els sistemes biogènics, la carbonatació en els morters s'inicia amb la formació d'ACC, i es manté a la superfície transcorreguts trenta dies d'assecatge, tant si la calç és calcítica com dolomítica.

Per reproduir i veure com evolucionen aquests primers estadis de la carbonatació dels morters, hem monitorat l'assecatge de gotes de dissolucions saturades dels

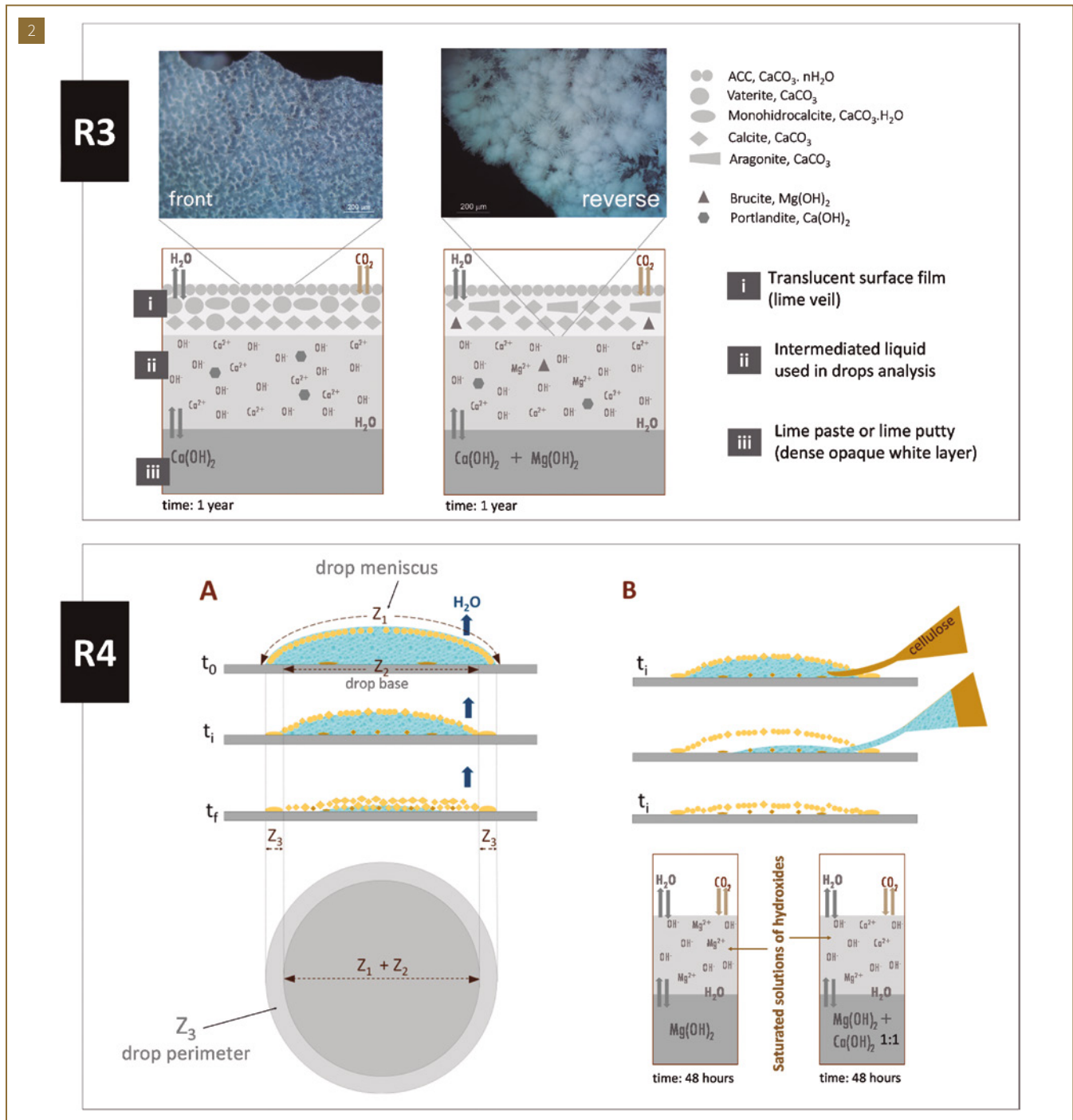
¹⁸ Fet totalment coherent amb la teoria que la carbonatació evoluciona a través de dissolucions i reprecipitacions successives de les diferents fases de carbonat de calci, on l'aigua és imprescindible.

¹⁹ Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy.

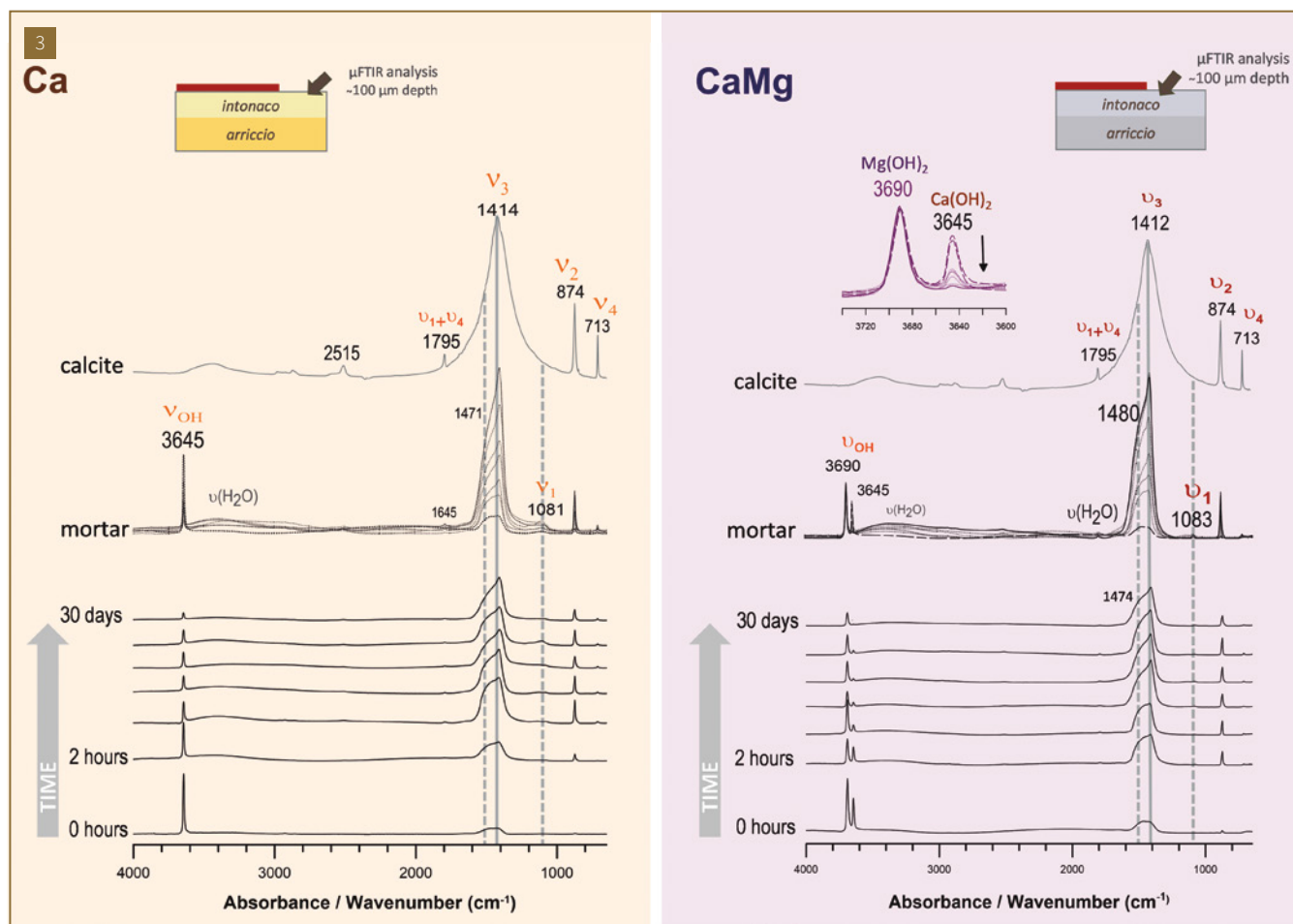
²⁰ Micro Fourier Transform Infrared Spectroscopy.

²¹ Micro Fourier Transform Infrared Spectroscopy with Synchrotron Radiation.

²² Micro-X-ray Diffraction with Synchrotron Radiation.



[2] **R3:** Esquema de les capes que s'observen en les dispersions de calç en pasta, deixades reposar durant tot un any en un recipient tancat. **R4-A:** Esquema de l'evolució de l'assecatge a l'aire de gotes de dissolucions saturades dels hidròxids de calci i/o magnesi o aigües de calç. Es deixa evolucionar el procés de carbonatació sobre el portaobjectes, fins que s'evapora l'aigua (30-60 minuts) a temperatura i pressió ambient, en contacte directe amb l'aire (monitoratge continu). **R4-B:** esquema del procediment seguit per aturar el procés de carbonatació en un moment precís (monitoratge discontinu). El procés de carbonatació de la gota s'interromp en diferents moments abans que s'evapori l'aigua. Per aconseguir-ho, s'elimina l'aigua mitjançant una fibra adsorbent de cel·lulosa inserida en un punt de la base de la gota (imatge: els autors del present article).



[3] Espectres d'infraroig μFTIR que mostren l'evolució de la composició a la superfície (primeres 100 μm) dels morters, calcítics [Ca(OH)₂] i dolomítics [Ca(OH)₂+Mg(OH)₂], durant els primers 30 dies d'assecatge, comparats amb un espectre de referència de calcita (imatge: els autors del present article).

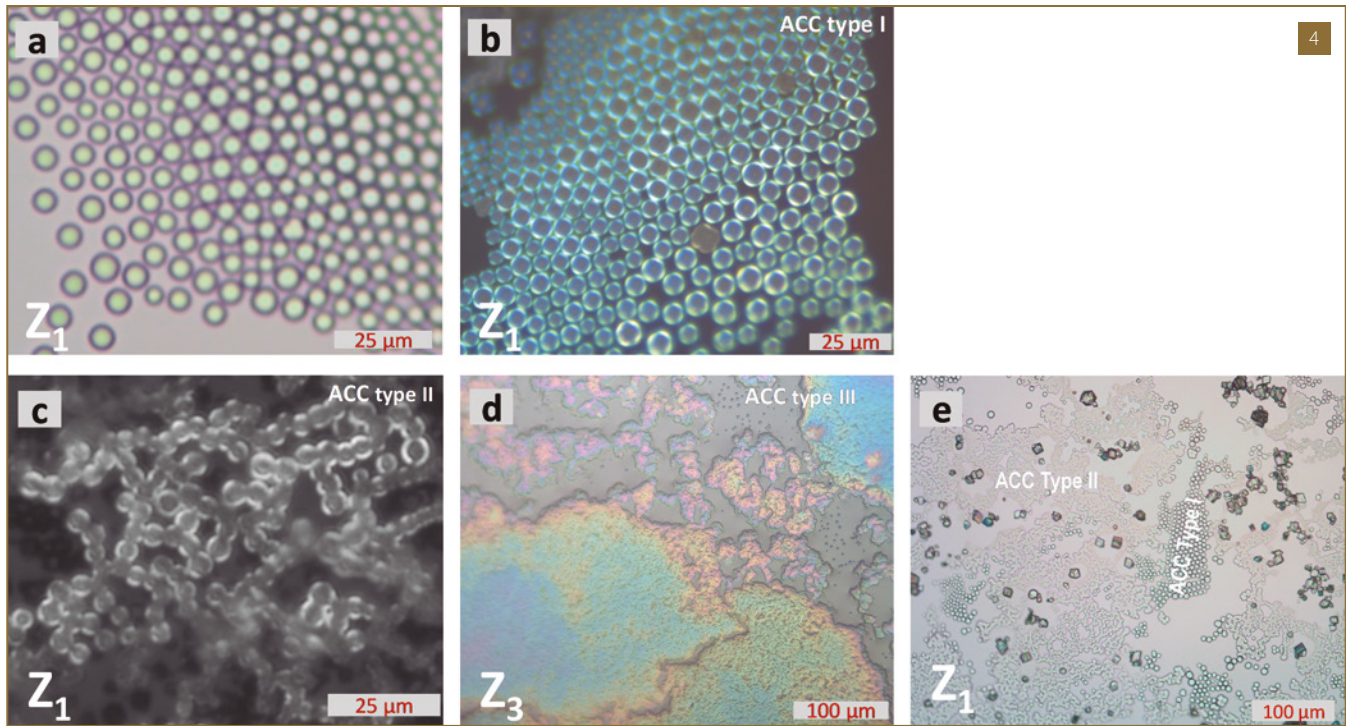
hidròxids o d'aigua de calç. Gràcies a la microscòpia òptica hem vist com s'inicia la nucleació de les diferents fases de carbonat de calci i com aquestes van creixent. Ha estat clarificador per entendre que hi ha diferències en la carbonatació a diferents nivells de profunditat del morter, condicionades per diferents paràmetres de les dissolucions aquoses, concentracions de ions i pH, principalment.

Inicialment, quan encara no han transcorregut 10 minuts d'assecatge, observem el mateix en totes les gotes de dissolucions saturades, tant si la dissolució és de Ca(OH)₂ o d'una barreja de Ca(OH)₂+Mg(OH)₂. En el menisc de la gota, comencen a aparèixer unes partícules esfèriques ^{4a} que es mouen molt lentament i s'acaben unint en plans (ACC tipus I) ^{4b} o en cadenes (ACC tipus II). ^{4c} Allà on l'aigua s'evapora abans, en el perímetre de la gota, s'hi forma un gel iridescent (ACC tipus III). ^{4d} Aquestes substàncies són amorfes, com ho indica la manca de birefringència en les

observacions al microscopi amb polaritzadors creuats, i confirmem que es tracta de carbonat de calci amorf ACC en els espectres d'infraroig de la figura ⁵.

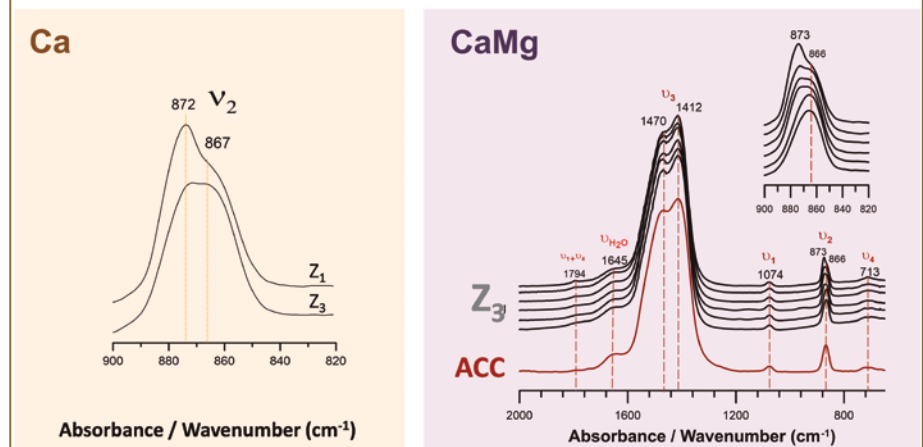
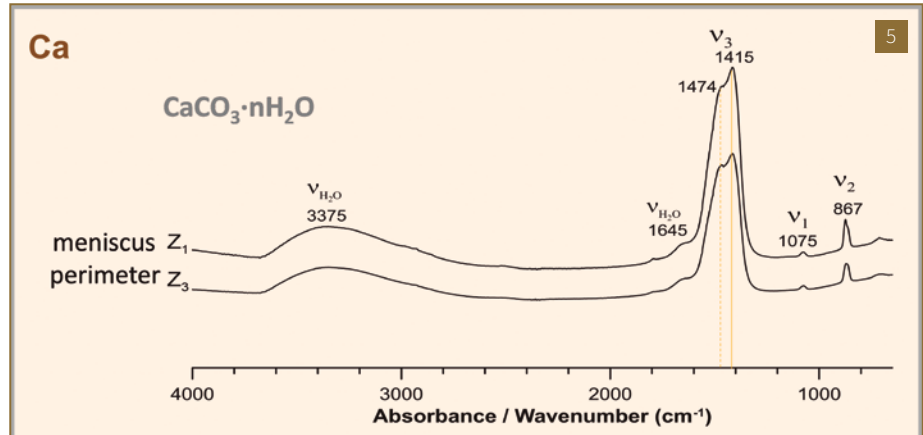
En les gotes d'aigua de calç, aquest procés inicial d'assecatge és molt semblant. Les imatges de microscòpia electrònica de la figura ⁶ mostren les diferents estructures que formen les partícules esfèriques del carbonat de calci amorf ACC. En el gel del perímetre s'hi detecten nanopartícules de carbonat de calci amorf.

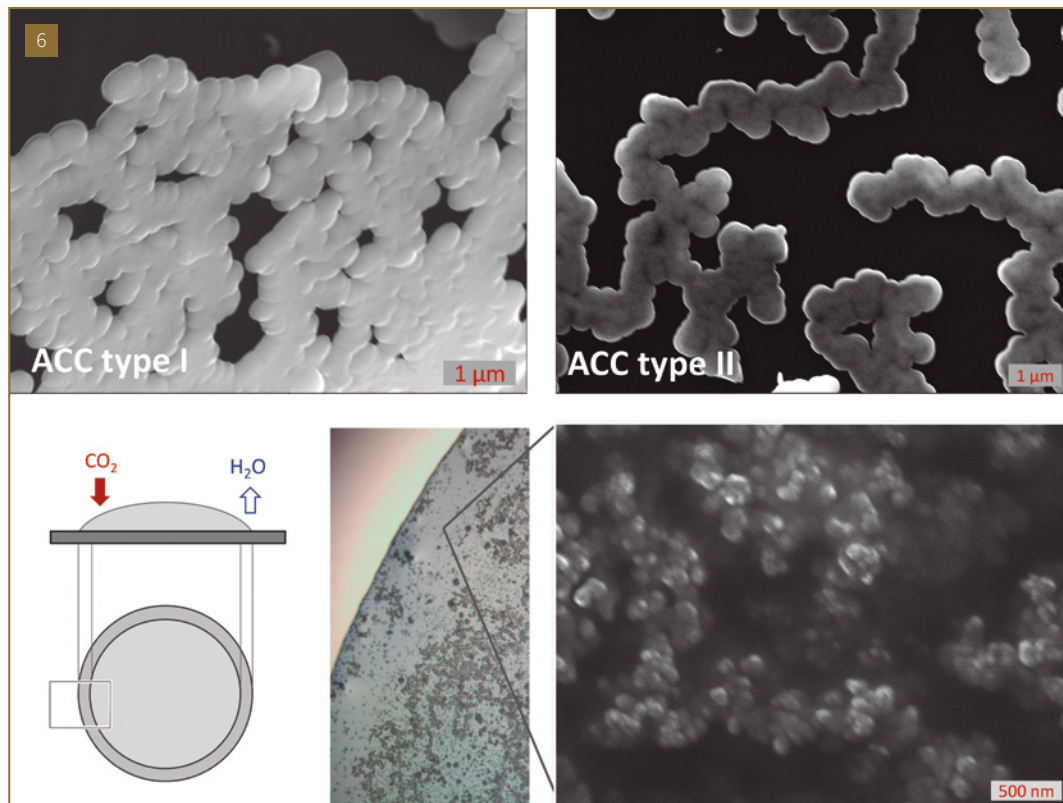
En aquest context, cal dir que en una dissolució saturada només d'hidròxid de magnesi es forma carbonat de magnesi amorf (AMC, de l'anglès *Amorphous Magnesium Carbonate*, MgCO₃·nH₂O). Aquest compost, però, no l'hem determinat en cap altra rèplica de laboratori que contingui la barreja Ca(OH)₂+Mg(OH)₂, on sempre hi hem identificat carbonat de calci amorf ACC. ⁷



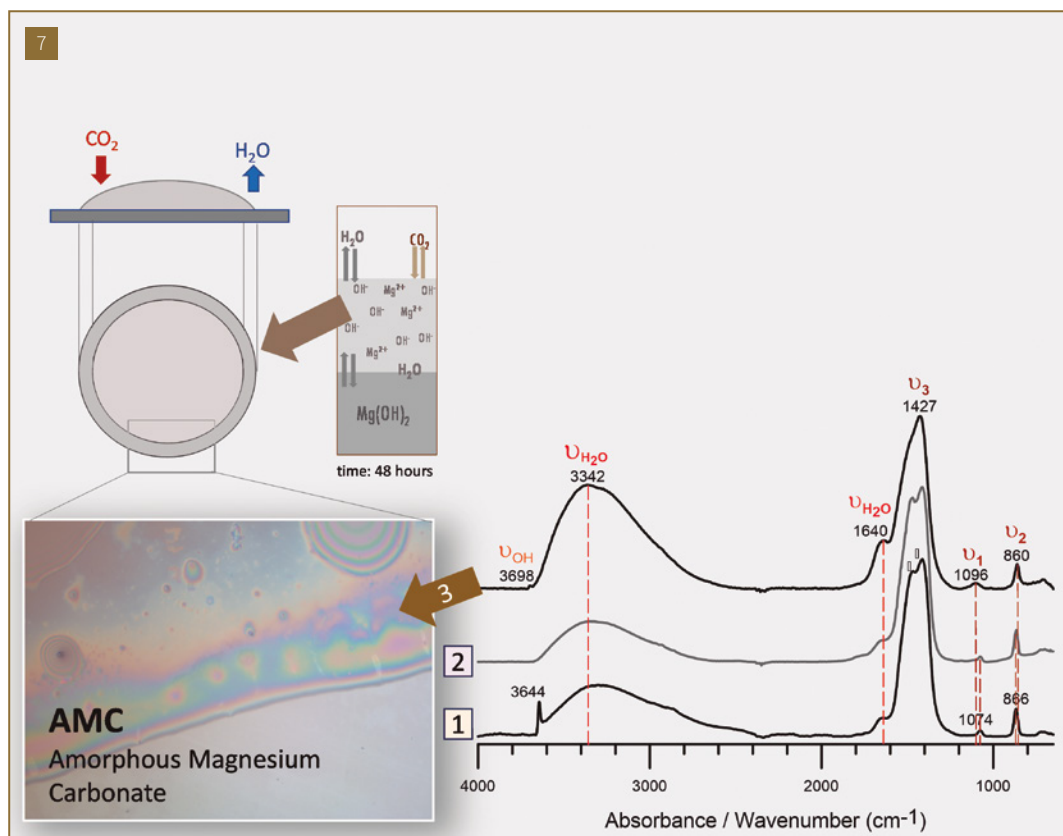
[4] Imatges de microscòpia òptica, per transmissió (a i e) i per reflexió (b, c i d) amb camp clar (a, d i e) i amb camp fosc (b i c), del menisc (Z1) i del perímetre (Z3) de les gotes de dissolucions saturades dels hidròxids, a l'inici del procés de carbonatació (temps < 10 minuts) (Imatge: els autors del present article).

[5] Espectres μ FTIR dels materials formats en el menisc (Z1) i en el perímetre (Z3) de les gotes d'aigua de calç, a l'inici del procés de carbonatació (temps < 10 minuts). En la zona de vibració ν_2 dels carbonats, s'observa un desdoblament de la banda, el que indica que ja s'ha iniciat cert ordenament en les estructures de carbonat de calci formades en el menisc de la gota (Z1) –on observem la formació de cadenes– tant si l'aigua de calç és calcítica com dolomítica (Imatge: els autors del present article).

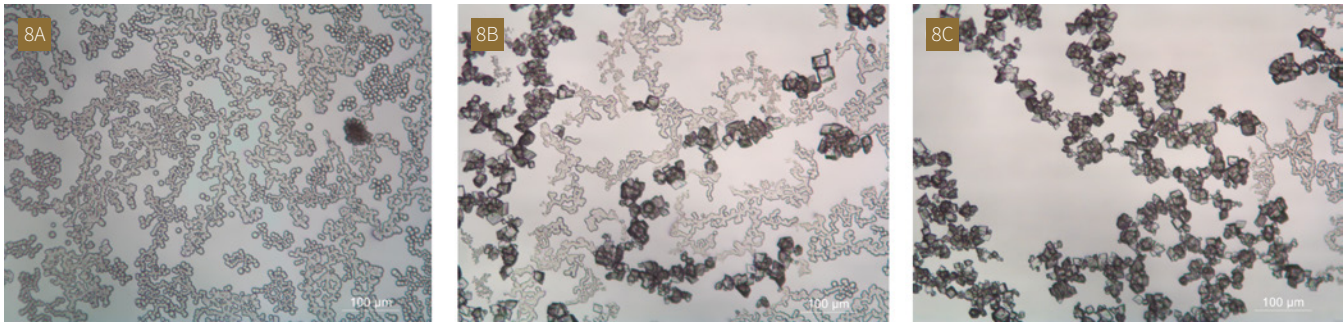




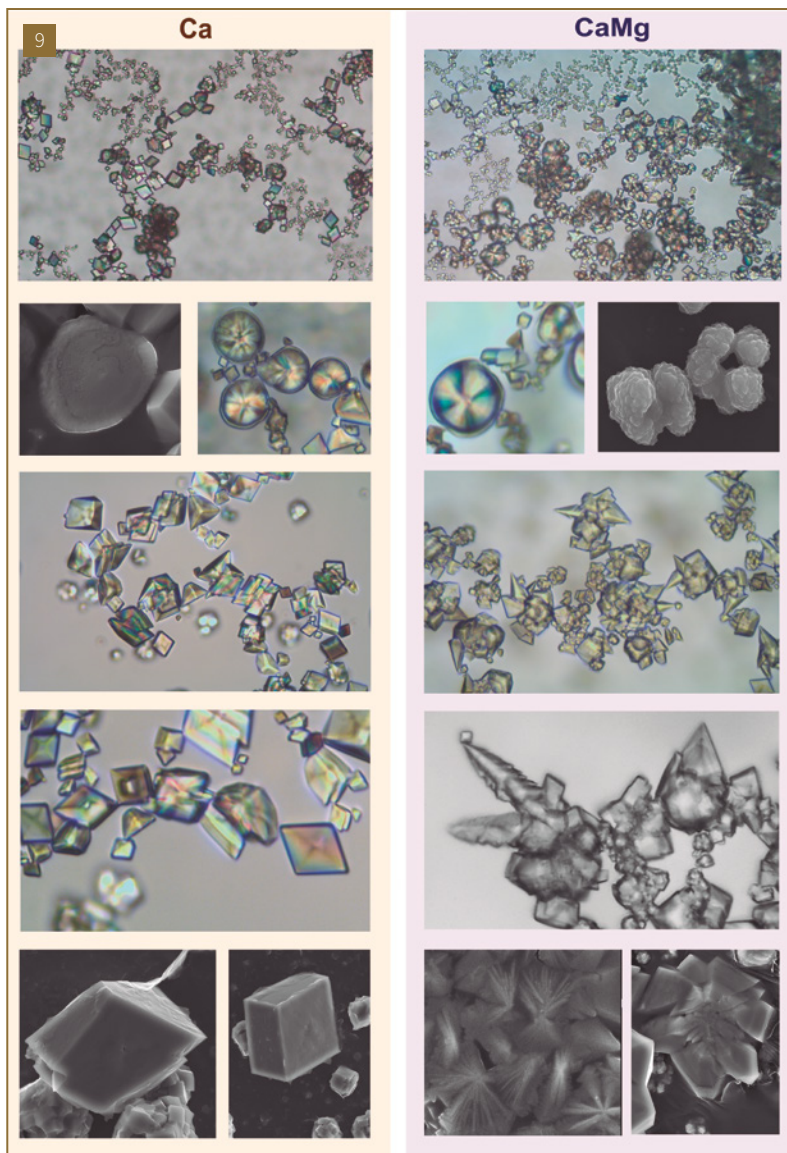
[6] Imatges de microscòpia electrònica de les partícules formades quan s'ha interromput el procés de carbonatació a les fases inicials (temps < 10 minuts) en gotes d'aigua de calç calcítica (Imatge: els autors del present article).



[7] Espectres μ FTIR dels gels formats en els perímetres de gotes de dissolucions saturades de [1] $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i [2] de la barreja 1:1 molar $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Mg}(\text{OH})_2$ comparats amb l'espectre μ FTIR [3] del gel format en el perímetre d'una gota de dissolució saturada de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ que es veu a la imatge de microscòpia òptica de l'esquerra (Imatge: els autors del present article).



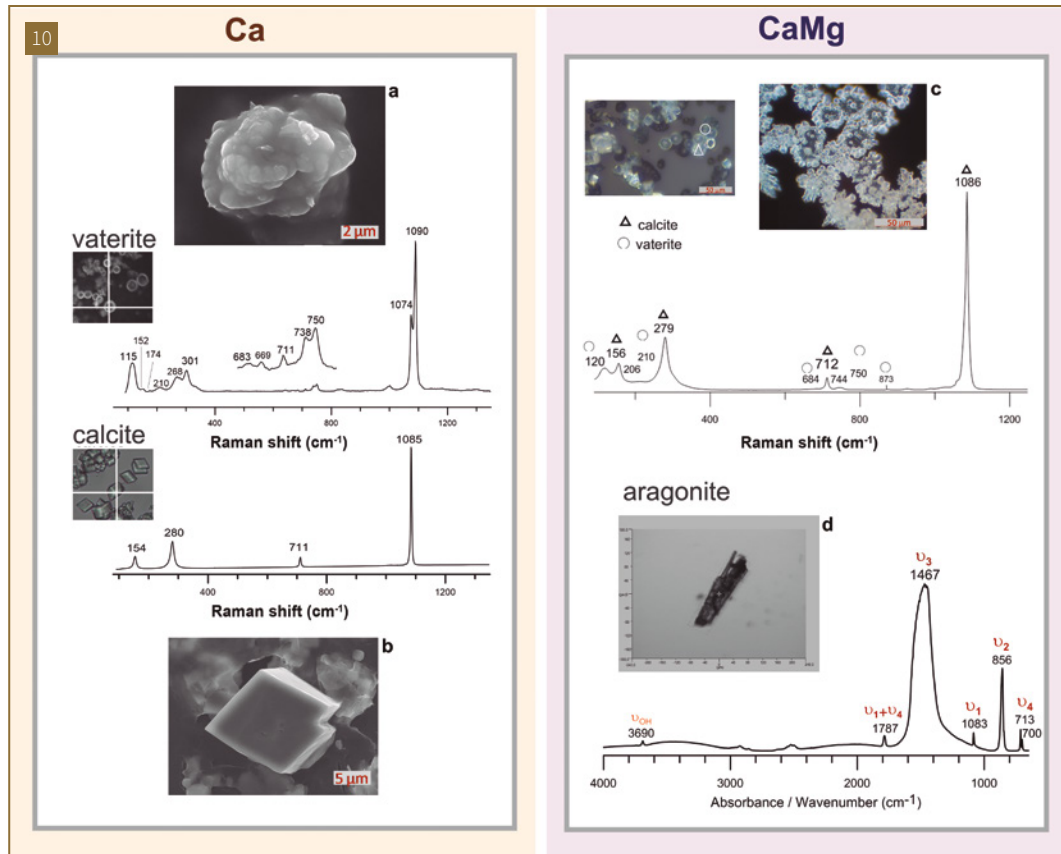
[8] Imatges de microscòpia òptica de gotes de dissolucions saturades de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, obtingudes per transmissió amb camp clar, que mostren com evoluciona la carbonatació en les cadenes d'ACC. Les morfologies fosques de les imatges corresponen a estructures cristal·lines de carbonat de calci CaCO_3 (imatge: els autors del present article).



[9] Imatges comparades de microscòpia òptica per transmissió amb llum polaritzada, i de microscòpia electrònica, de les diferents estructures cristal·lines que es formen en la carbonatació de gotes de dissolucions saturades i d'aigües de calç, calcítics Ca i dolomítics CaMg (imatge: els autors del present article).

Si continuem observant sota el microscopi l'evolució de la carbonatació a les gotes de dissolucions saturades de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o de la barreja $\text{Ca}(\text{OH})_2+\text{Mg}(\text{OH})_2$, veiem que sobre les cadenes d'ACC es van formant petits nuclis amb birefringència, ^{4e} és a dir, estructures cristal·lines, que són, amb el pas del temps, cada cop més abundants i acaben reemplaçant les partícules esfèriques, tot dibuixant les mateixes estructures en cadena. ⁸ En aquest cas, el comportament és diferent segons si les dissolucions saturades contenen només $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o una barreja de $\text{Ca}(\text{OH})_2+\text{Mg}(\text{OH})_2$. ⁹ En les gotes d'hidròxid de calci es formen primer estructures cristal·lines esfèriques de vaterita i després cristalls romboèdrics de calcita, com es pot veure en els resultats de l'espectroscòpia Raman de la figura ¹⁰. En les dissolucions saturades de les gotes, sense contacte amb hidròxids sòlids, a mesura que es formen carbonats va disminuint la concentració de ions OH^- i disminueix el pH. En aquestes condicions (pH entre 9 i 10,5) s'estabilitza la fase de vaterita. ²³ En les gotes de mescla dels hidròxids de calci i de magnesi també es formen cristalls de vaterita, però

²³ CIZER, Ö. [et al.]. "Phase and morphology evolution of calcium carbonate precipitated by carbonation of hydrated lime". *Journal of Materials Science*. (2012), núm. 47, p. 6151-6165. DOI:10.1007/s10853-012-6535-7.



[10] Espectres Raman i μ FTIR de les diferents estructures cristal·lines formades en les gotes de dissolucions saturades dels hidròxids i imatges de microscòpia òptica (c i d) i microscòpia electrònica (a i b) de detall de les morfologies específiques (Imatge: els autors del present article).

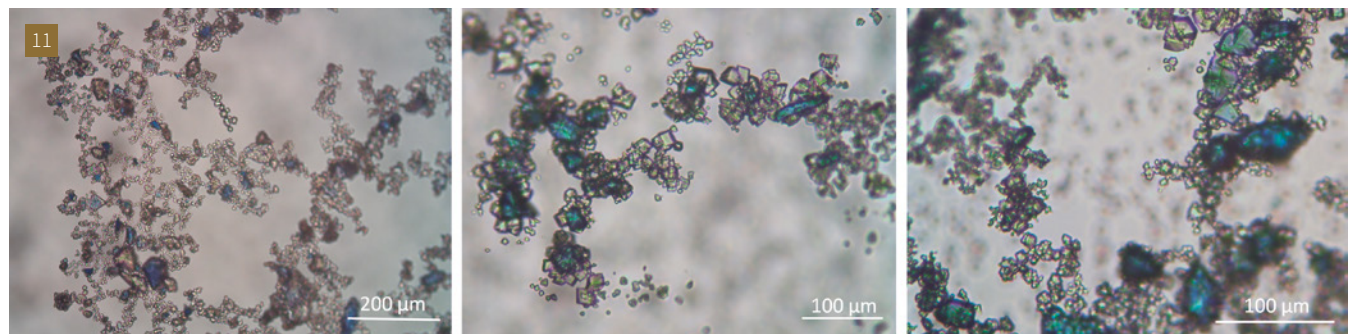
es transformen tant en cristalls de calcita com en cristalls aciculars d'aragonita. ⁹ i ¹⁰ És conegut que la presència de ions magnesi estabiliza l'aragonita.²⁴

Quan repetim aquesta observació microscòpica, amb gotes d'aigua de calç a les quals hi hem afegit pigments, veiem que l'evolució de la carbonatació és exactament la mateixa. ¹¹ L'única diferència és que les cadenes d'ACC s'atansen i

s'uneixen al perímetre de les partícules de pigment, fet que suggereix la manera com el carbonat de calci actua d'aglutinant en una pintura al fresc.

Quan hem utilitzat dissolucions diluïdes dels hidròxids per fer els monitoratges, no hem obtingut els mateixos resultats. En aquest cas, es formen directament partícules aïllades de calcita.

²⁴ JONES, B. "Review of calcium carbonate polymorph precipitation in spring systems". *Sedimentary Geology*. Vol. 353 (2017), p. 64-75. DOI: 10.1016/j.sedgeo.2017.03.006.



[11] Imatges de microscòpia òptica de gotes de dissolucions saturades de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ amb pigments blaus, obtingudes per transmissió amb camp clar (Imatge: els autors del present article).

²⁵ Durant l'envelliment de la calç, quan es manté durant un temps en aigua i en repòs la calç en pasta, aquest tel superficial no es trenca, per evitar la carbonatació.

²⁶ TOBLER, D.J. [et alt.]. "Effect of pH on amorphous calcium carbonate structure and transformation". *Crystal Growth and Design*. Vol. 16 (2016), núm. 8, p. 4500-4508. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b00630>.

L'evolució de la carbonatació que hem observat en les gotes de dissolucions saturades dels hidròxids, també és la que ha originat els tels superficials que s'han format al cap d'un any de deixar en repòs les dispersions de la calç en pasta. ² ^{R3} En aquests tels hi ha carbonat de calci amorf i calcita, però a més a més s'hi ha identificat, en molt petita proporció, vaterita i, fins i tot, monohidrocalcita $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Aquestes dues darreres fases transitòries, probablement, s'han estabilitzat per la disminució local de la concentració de ions OH^- a la solució, a conseqüència de la carbonatació que es va produint a la superfície en contacte amb el diòxid de carboni atmosfèric, i pel contacte constant amb aigua. Aquest tel impedeix o dificulta la carbonatació de la calç en pasta. ²⁵ Al tel de la dispersió de pasta dolomítica, de nou, hi identifiquem aragonita conjuntament amb calcita. També brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$ que no ha reaccionat amb diòxid de carboni, tal com ja hem vist que passava en els morters. Aquestes fases cristal·lines minoritàries s'han identificat gràcies a la possibilitat de focalització que permet la tècnica de micro-difracció de raig X amb llum sincrotró. ¹²

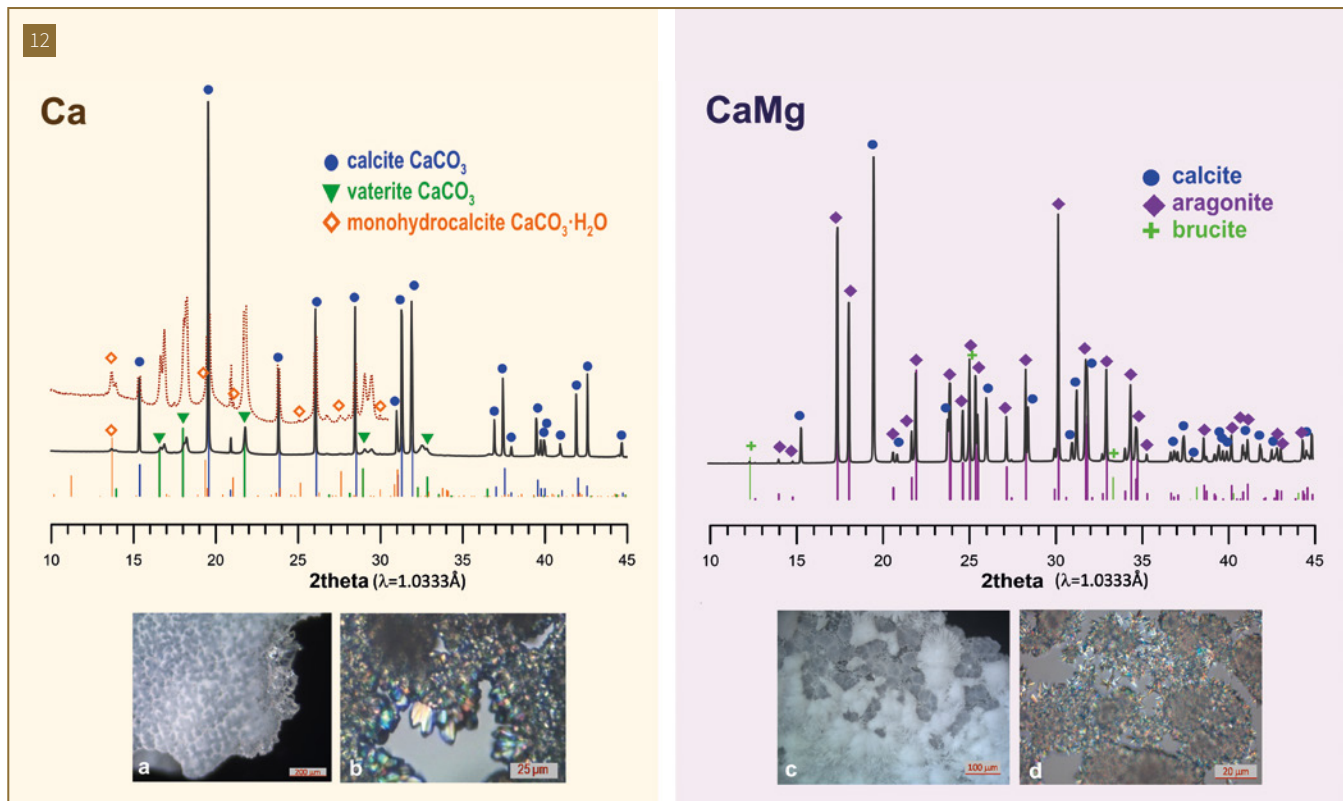
FASES DE CARBONATACIÓ DELS MORTERS I DE LA PINTURA AL FRESC, AL CAP DE QUATRE ANYS

Atès que el procés de carbonatació evoluciona de forma diferent en funció de les concentracions de les dissolucions aquoses, i aquestes depenen de l'accessibilitat al diòxid de carboni i a l'aigua, analitzem per separat què passa a l'interior dels morters i què passa a la superfície.

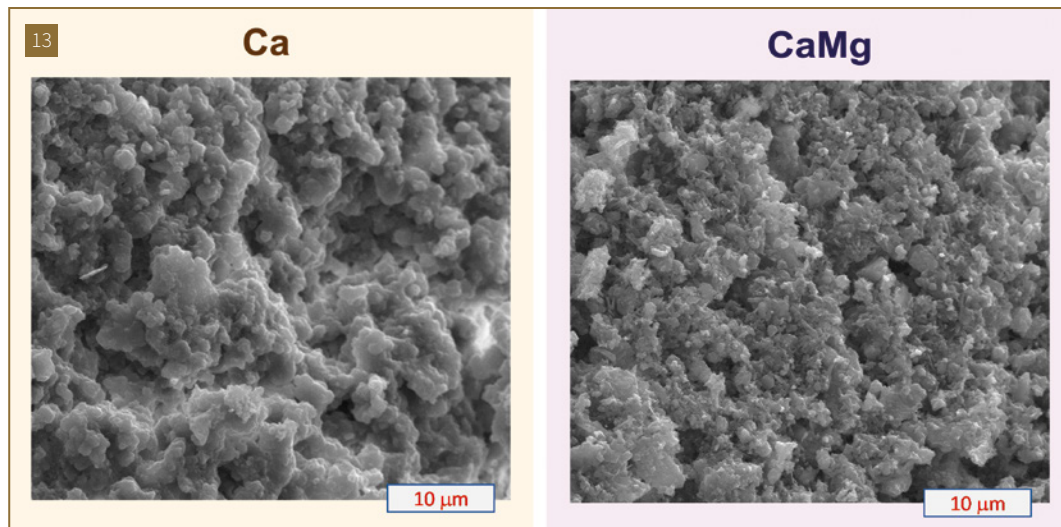
INTERIOR DELS MORTERS

Al cap de quatre d'anys d'haver preparat les maquetes, a l'interior dels morters calcítics, hi identifiquem calcita i una molt petita proporció de portlandita que no ha carbonatat. En el procés d'assecatge d'un morter, les partícules sòlides d'hidròxid de calci o portlandita van aportant continuament ions OH^- a la dissolució aquosa que manté, així, valors de pH elevats. Per sobre de valors de pH d'11,5 s'afavoreix la formació directament del polimorf de calcita. ²⁶

La calcita a l'interior dels morters s'estructura en cadenes de



[12] A dalt, patrons de difracció $\mu\text{SR-XRD}$ de partícules dels tels formats en les dispersions de calç en pasta deixades reposar un any. A baix, imatges de microscòpia òptica per reflexió amb camp fosc (a i c) i per transmissió amb llum polaritzada (b i d), on s'observen cristalls amb birefringència conjuntament amb carbonat de calci amorf (imatge: els autors del present article).



[13] Imatges de microscòpia electrònica comparades de l'interior dels morters, calcítics $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (a l'esquerra) i dolomítics $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Mg}(\text{OH})_2$ (a la dreta) on pot veure's la diferència en les mides de partícula del carbonat de calci format (Imatge: els autors del present article).

partícules connectades entre si, de forma semblant al que hem vist en els primers estadis de carbonatació.¹³ Aquest ordenament en cadenes, que connecten i embolcallen partícules d'àrids del morter i de pigments a les capes pictòriques, és el que explica la capacitat aglutinant de la calç.

La mida de partícula de la calcita és més petita en els morters dolomítics ($< 1 \mu\text{m}$) que en els morters calcítics ($1-2 \mu\text{m}$).¹³ En els morters dolomítics, a més a més, es formen cristalls aciculars d'aragonita conjuntament amb la calcita a partir de determinades cotes de profunditat ($>> 100 \mu\text{m}$). Això es tradueix en una major heterogeneïtat en la morfologia de les partícules¹⁴ i més heterogeneïtat en la porositat del morter, fet que repercuteix en les seves propietats mecàniques.

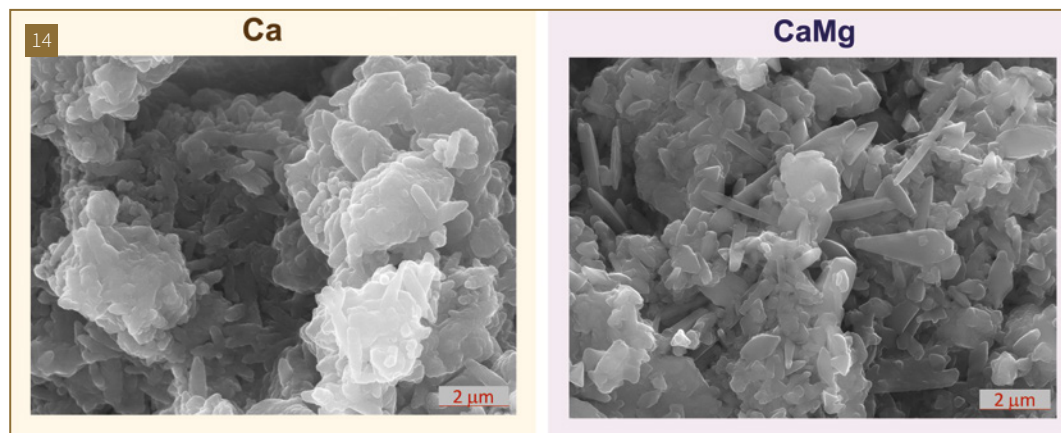
Aquestes dues diferències són causades per la presència de ions magnesi Mg^{2+} en la dissolució aquosa en la qual té lloc la carbonatació de l'hidròxid de calci. La tendència més gran del catió magnesi Mg^{2+} a envoltar-se i retenir molècules

d'aigua retarda la formació d'ACC, cosa que influeix en la mida de partícula.²⁷ L'estabilització de l'aragonita s'afavoreix quan la concentració de ions magnesi supera la concentració de ions calci en la relació $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}] > 4,5$,²⁸ valor que pot assolir-se localment a l'interior dels morters, a prop de partícules de brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$ o de periclasi MgO , donada l'absència d'agitació en les dissolucions aquoses associades als morters.

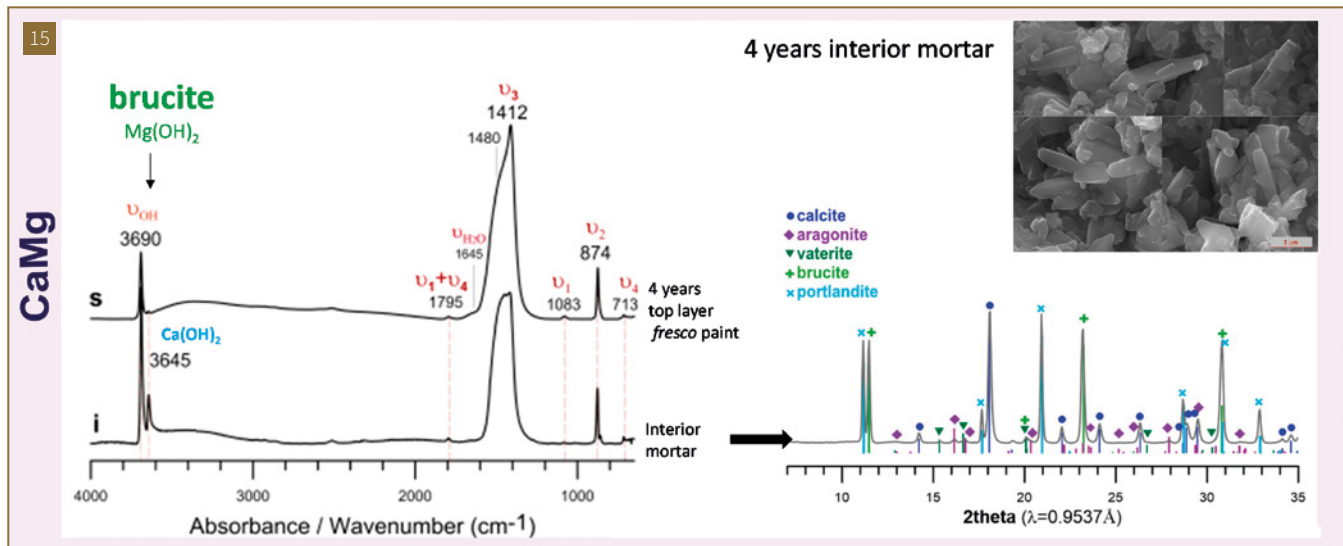
La diferència més notable, tanmateix, entre els dos tipus de morter, és que després de quatre anys, l'hidròxid de magnesi continua sense carbonatar, tant a l'interior com a la superfície del morter dolomítics.¹⁵ i ^{19c} La presència d'hidròxid de magnesi o brucita causa que els morters dolomítics siguin més reactius amb les substàncies de l'entorn i que, per exemple, puguin formar fàcilment sulfats de magnesi. També són més sensibles a la humitat. Si no hi ha ions calci Ca^{2+} accessibles a l'entorn, noves aportacions d'aigua i de diòxid de carboni poden provocar la carbonatació de l'hidròxid de magnesi. Aquesta reactivitat

²⁷ BURGOS-CARA, A. [et alt.]. "Hydration Effects on the Stability of Calcium Carbonate Pre-Nucleation Species". *Minerals*. Vol. 7 (2017), núm. 126, p. 1-15. <https://doi.org/10.3390/min7070126>.

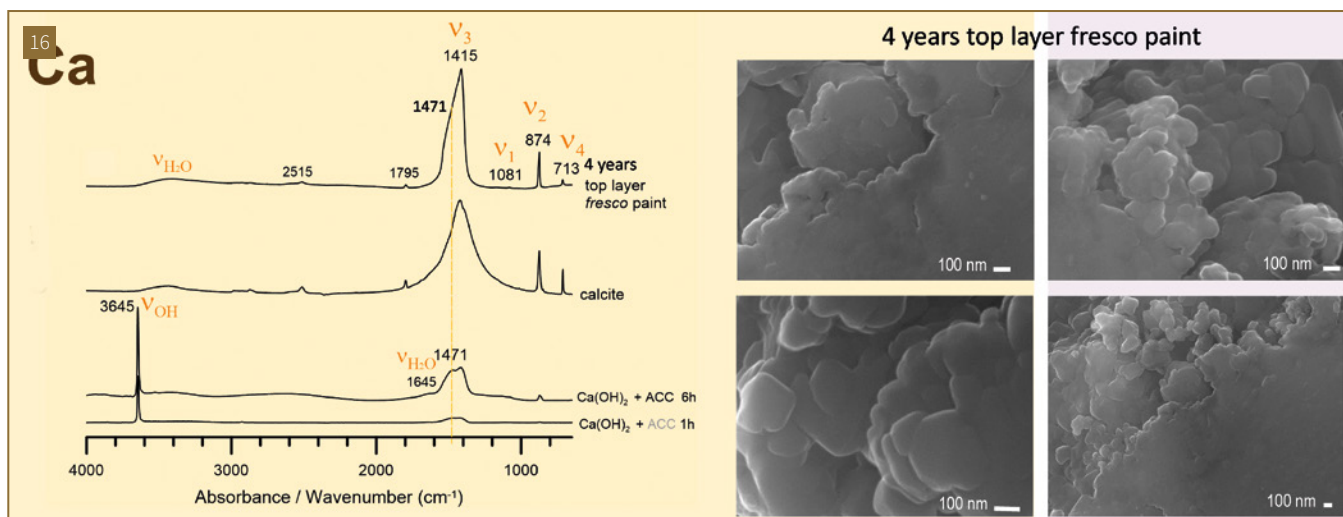
²⁸ KONRAD, F. [et alt.]. "Influence of aqueous Mg concentration on the transformation of amorphous calcium carbonate". *Journal of Crystal Growth*. Vol. 498 (2018), p. 381-390. DOI:10.1016/j.jcrysgro.2018.07.018.



[14] Imatges de microscòpia electrònica comparades de l'interior dels morters, calcítics $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (a l'esquerra) i dolomítics $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Mg}(\text{OH})_2$ (a la dreta) on pot veure's la diferència en les morfologies de les partícules del carbonat de calci format (Imatge: els autors del present article).



[15] A l'esquerra, espectres μ FTIR de maquetes de pintura al fresc amb morter dolomític, després de quatre anys de carbonatació. Tant a la superfície (**s**) com a l'interior (**i**) es detecta hidròxid de magnesi sense carbonatar. A la dreta, patrons de difracció μ SR-XRD de l'interior de morter, on s'evidencia la formació d'aragonita, amb morfologia acicular, com es veu en les imatges de microscòpia electrònica, a dalt a la dreta (imatge: els autors del present article).



[16] A l'esquerra, espectre μ FTIR de les primeres 100 μm de gruix de la superfície d'una maqueta de pintura al fresc amb morter calcíctic, després de quatre anys de carbonatació, comparat amb un espectre de referència de calcita i amb els espectres de les fases presents a l'inici de la carbonatació. A la dreta, imatges de microscòpia electrònica de la superfície de les maquetes, després de quatre anys (imatge: els autors del present article).

potencial, a llarg termini, s'ha de tenir en compte en la conservació de les pintures murals amb morters dolomítics.

SUPERFÍCIE DE LES CAPES PICTÒRIQUES

Independentment del tipus de calç, calcítica o dolomítica, a les superfícies de les pintures al fresc només s'hi formen

fases de carbonat de calci. La seva morfologia superficial és molt semblant: hi identifiquem una capa d'ACC i, just per sota, calcita. [15](#) i [16](#) Com podem veure en la imatge de microscòpia electrònica a la figura [17](#), al cap de quatre anys, a la superfície de les maquetes de pintura al fresc hi ha partícules esferulítiques d'ACC. A la interfície pintura-aire,

s'ha format un fi estrat d'aspecte amorf i continu. Aquest fi estrat és una superposició de plans submicromètrics d'agregats de partícules esfèrulítics de carbonat de calci amorf ACC, ¹⁸ que s'identifiquen per la vibració v3 en els espectres d'infraroig. ¹⁶ Sota aquesta capa es concentren partícules de calcita.

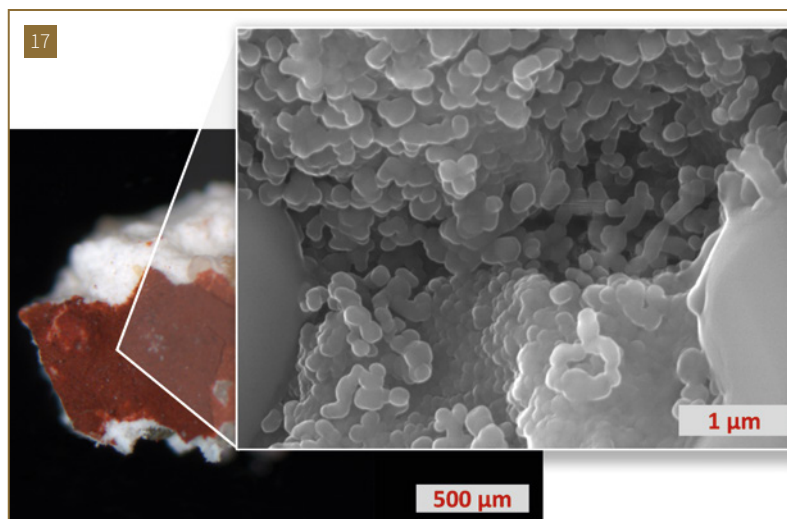
Així és que, a la superfície d'una pintura al fresc, tant si el morter és calcíctic com dolomític, s'hi forma una capa similar (entre 1-3 µm de gruix) on s'acumula carbonat de calci de diferents morfologies (ACC sobre partícules de calcita). Per aquest motiu, en els mapes i línies de distribució d'elements obtinguts amb microscòpia electrònica SEM-EDS de seccions transversals de mostres pintades al fresc, sempre s'hi detecta una capa superficial amb una elevada concentració de l'element calci Ca. ¹⁸ i ¹⁹ Quan la pintura s'ha fet sobre morters dolomítics, també es forma aquesta capa que presenta una proporció Mg/Ca molt baixa, per sota de 0,1.

Aquest és un resultat interessant i útil a l'hora d'identificar analíticament una tècnica pictòrica sobre el mur. La visualització d'aquesta capa superficial amb concentració elevada de l'element calci Ca, vinculat al carbonat de calci CaCO₃, pot ser clau per diagnosticar la tècnica del fresc.

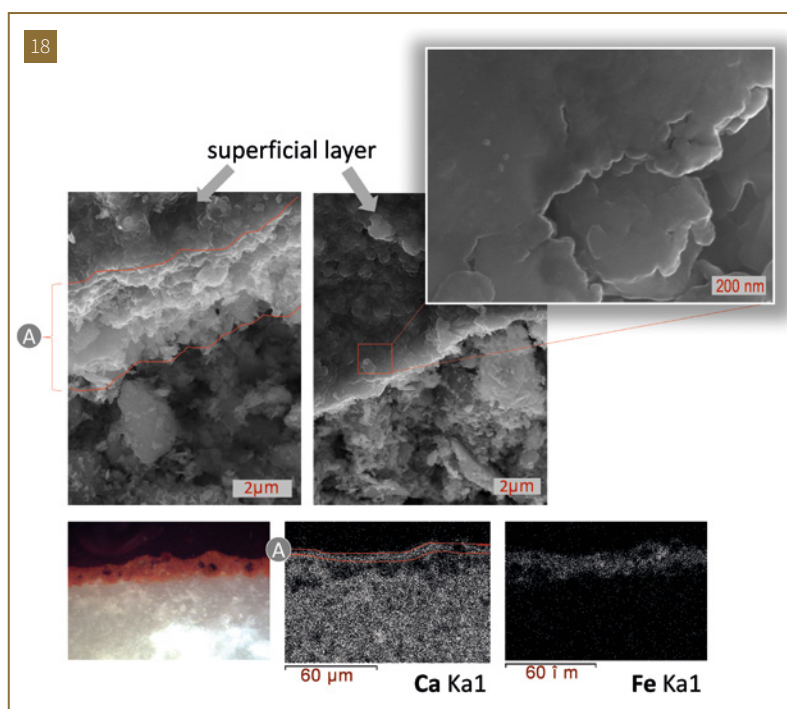
Una pregunta, però, planeja al voltant d'aquest resultat. Per què es forma i es manté en el temps la fase metaestable d'ACC a la interfície pintura-aire d'un fresc? La resposta està relacionada amb les condicions de sobresaturació que es donen a la superfície de la pintura.

Durant el procés d'assecatge d'una pintura al fresc, el nivell de sobresaturació a la interfície pintura-aire és màxim i es manté relativament constant en el temps, per un triple motiu. **[i]** La dissolució del diòxid de carboni s'inicia en aquest punt, fent que la concentració de ions carbonat CO₃²⁻ sigui màxima, atès que la velocitat de difusió del diòxid de carboni en aigua és 10.000 vegades més lenta que en aire.²⁹ **[ii]** L'aigua que es desplaça per capil·laritat cap a la superfície està contínuament saturada de ions calci Ca²⁺, provinents de la dissolució de la portlandita del morter. **[iii]** L'evaporació de l'aigua a través de la

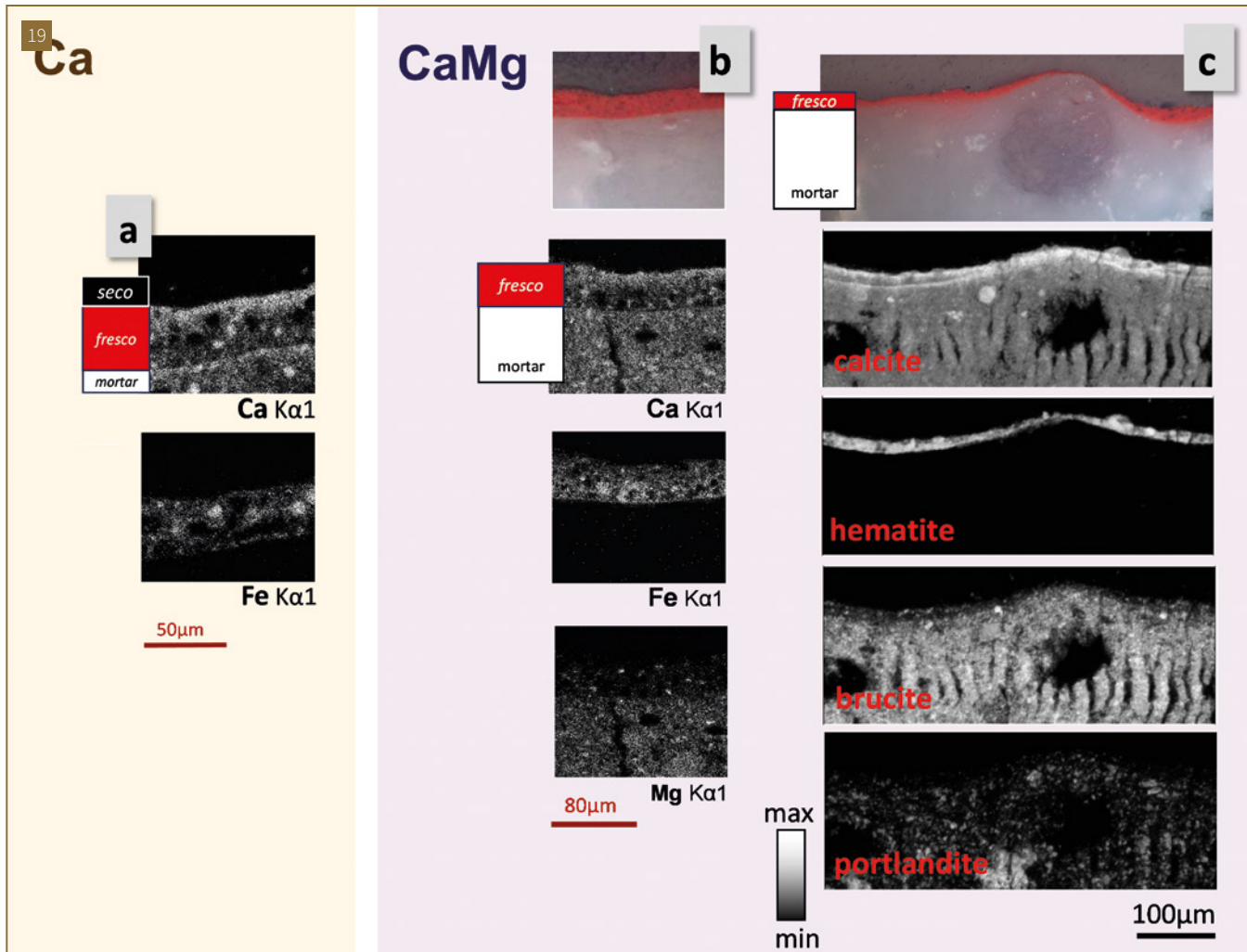
²⁹ En l'aigua, el coeficient de difusió del CO₂ a 25 °C és de 1,9 x 10⁻⁹ cm²/s (SIMONS, J. [et al.]. "Diffusivity of carbon dioxide in ethanol-water mixtures", *Journal of Chemical Engineering of Japan*. Vol. 8 (1975), núm. 5, p. 347-350), mentre que en l'aire és de 0,1381 cm²/s (MASSMAN, W.J. "Review of the molecular diffusivities of H₂O, CO₂, CH₄, CO, O₃, SO₂, NH₃, N₂O, NO, and NO₂ in air, O₂ and N₂ near STP". *Atmospheric Environment*. Vol. 32 (1998), núm. 6, p. 1111-1127).



[17] Superfície d'una mostra de maqueta calcítica de pintura al fresc, després de quatre anys de carbonatació i imatge de microscòpia electrònica d'un detall on es poden veure les partícules de carbonat de calci amorf, ACC (Imatge: els autors del present article).



[18] A dalt, imatges de microscòpia electrònica d'un fragment de maqueta calcítica de pintura al fresc, després de quatre anys de carbonatació. A baix, mapes SEM-EDS de distribució dels elements Ca i Fe d'una secció transversal d'una mostra de maqueta calcítica de pintura al fresc amb policromia vermella que conté hematites, Fe₂O₃ (Imatge: els autors del present article).



[19] Seccions transversals de mostres de maquetes de pintura al fresc, en les que es fa evident una capa amb concentració de carbonat de calci a la superfície de la pintura. **a:** Mapes SEM-EDS de distribució d'elements d'una mostra amb morter calcíctic, que presenta una capa amb negre carbó al sec (amb ou) damunt la capa al fresc. **b:** Mapes SEM-EDS de distribució d'elements d'una mostra al morter dolomític. **c:** Mapa de distribució dels compostos obtinguts amb μ SR-XRD, on s'observa la brucita que no ha carbonatat i les restes de portlandita que encara queden cap a l'interior del morter (imatge: els autors del present article).

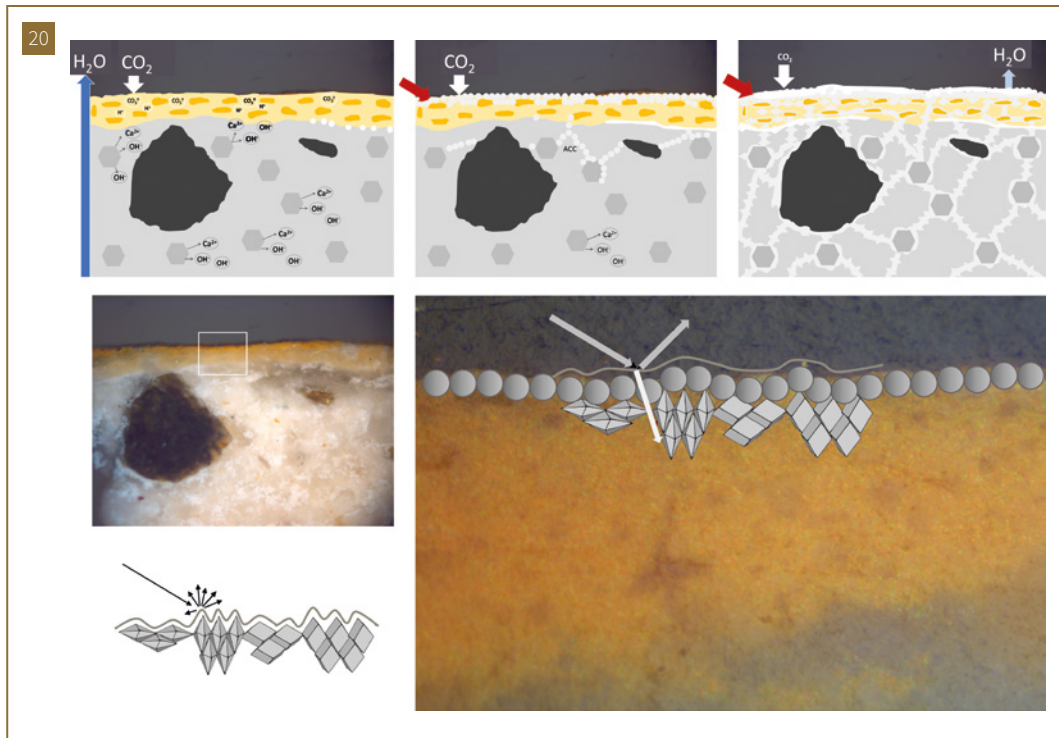
superfície provoca un efecte de concentració i ajuda a fer que el nivell de sobresaturació es mantingui, o fins i tot vagi augmentant, fins als últims instants de l'assecatge. Així doncs, l'ACC format a la capa superficial del morter s'estabilitza un cop deixa d'estar en contacte amb l'aigua, tal com succeeix amb l'ACC biogènic, quan s'ha obtingut a partir de nivells de sobresaturació molt elevats.

De fet, la formació d'aquest fi estrat d'aspecte amorf i continu, com si fos un vidre, damunt de la capa pictòrica, pot explicar algunes de les característiques particulars de les pintures murals al fresc, principalment, l'elevat grau de saturació del color que habitualment mostren. La isotropia

intrínseca d'un material amorf, com l'ACC, condiona que la pel·lícula contínua formada damunt de la capa de pigment sigui més transparent,³⁰ lluent i dispersi menys la llum que una agregació de partícules cristal·lines.²⁰ Aquesta pel·lícula superficial, més compacta i menys porosa que el morter,²¹ addicionalment, pot dificultar la difusió del diòxid de carboni cap a l'interior, contribuint a retardar la carbonatació de la portlandita en el si del morter.

Finalment, pel que fa a les intervencions de conservació-restauració, com ara el disseny de neteges aquoses, cal tenir en compte que l'ACC és de l'ordre cent vegades més

³⁰ LEE, K. [et al.]. "Self-assembly of amorphous calcium carbonate micro-lens arrays". *Nature Communications*. Vol. 3 (2012). DOI:10.1038/ncomms1720.



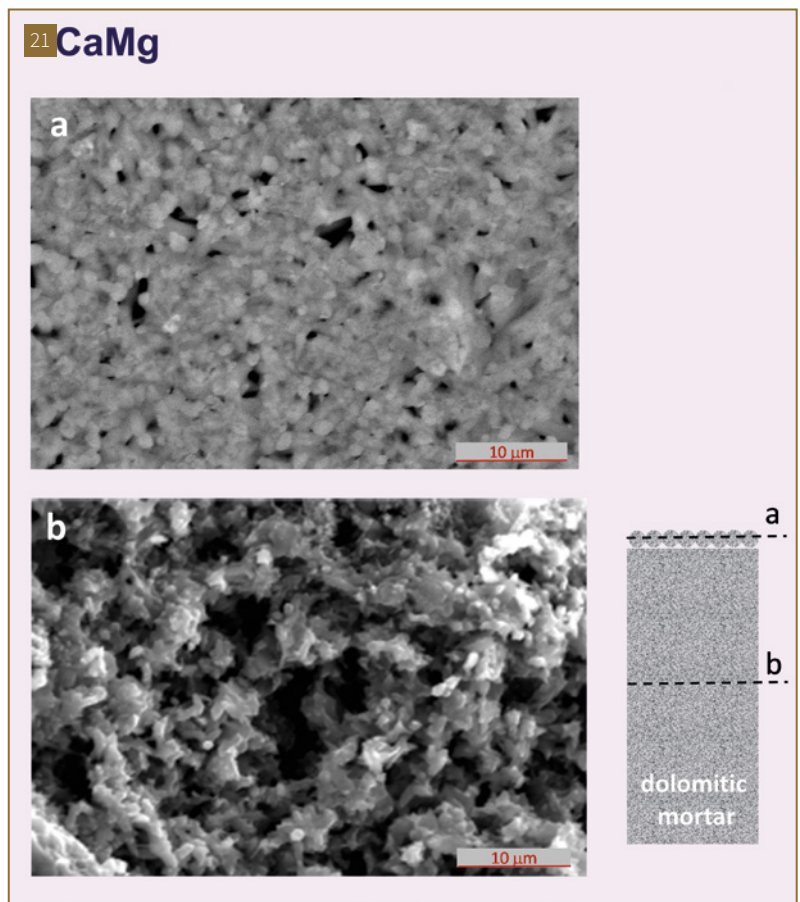
[20] Esquemes del procés de carbonatació en una pintura al fresc sobre un morter de calç (calcítica o dolomítica) que s'inicia sempre amb la formació d'ACC. Amb el pas dels anys, a la superfície s'hi manté un fi estrat amorf i continu que, gràcies a la seva isotropia, presenta un bon comportament òptic i deixa passar la llum cap a la capa subjacent de pintura (Imatge: els autors del present article).

[21] Imatges de microscòpia electrònica d'un fragment de maqueta de morter dolomític. S'observen diferències en la morfologia i la distribució del carbonat de calci format segons el nivell de profunditat del morter, fet que condiciona porositats diferents (Imatge: els autors del present article).

soluble que la calcita. **TAULA 1** També cal considerar que l'ACC hidratat ($\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) és susceptible d'experimentar reaccions de deshidratació, donant lloc a fases cristal·lines, per la qual cosa cal mantenir constants les condicions d'humitat relativa que envolten les pintures murals al fresc per optimitzar la seva conservació.

UN CAS CONCRET DE PINTURA MURAL

A tall d'exemple, volem esmentar els resultats de les anàlisis estratigràfiques de mostres procedents del conjunt de pintura mural romànica de Sant Climent de Taüll (segle XII). En els mapes de distribució elemental de les seccions transversals ²² obtinguts amb la tècnica SEM-EDS, damunt les primeres capes de pintura s'hi observa una franja d'acumulació de l'element calci Ca. Això pot considerar-se un indicatiu que van ser aplicades sobre un morter de calç i sorra encara humit. Ara bé, sobre les primeres capes de pintura, hi trobem segones capes i, en certes zones de la composició pictòrica, encara una tercera



³¹ Rodríguez-Navarro ha constatat, a partir del coeficient d'autodifusió del Ca en el sòlid de calcita, que si la reacció de carbonatació ACC → calcita fos un procés de transformació en estat sòlid, a temperatura ambient i a pressió atmosfèrica, el Ca tardaria a prop de 25.000 anys per difondre a través d'una distància d'1 Å (l'àngstrom és una unitat de longitud; 1 Å = 1 × 10⁻¹⁰ m = 0,1 nm).

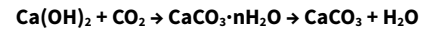
capa, que presenta una distribució de calci diferent, el que suggereix que va ser aplicada al sec.

CONCLUSIONS

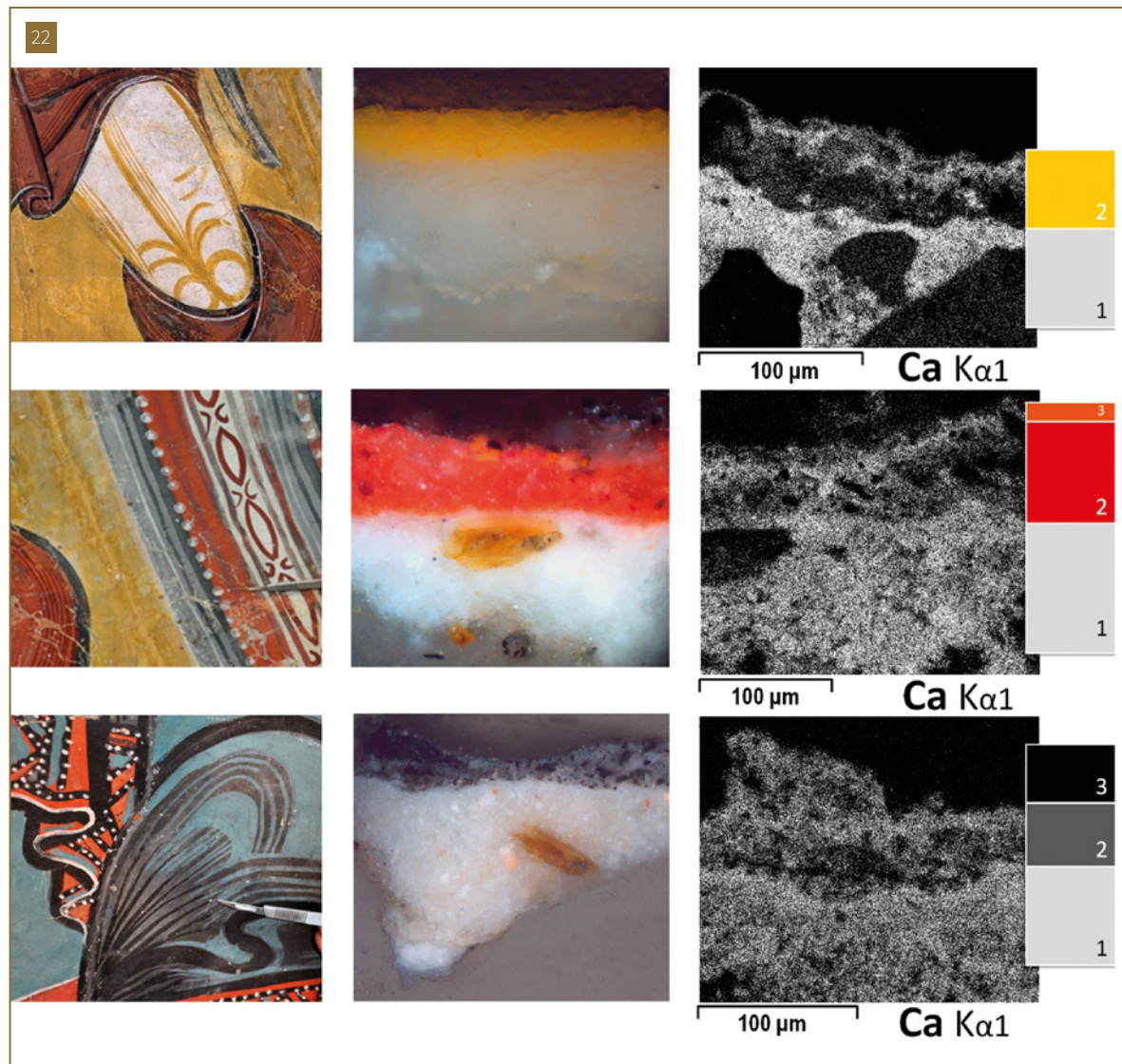
Hem evidenciat que en una pintura al fresc la carbonatació segueix els mateixos mecanismes que es donen en entorns naturals durant els processos de biomineralització. És a dir, que l'assecatge d'un morter és un procés gradual i continuat que passa per diferents fases, estabilitzades amb més o menys mesura, segons quines siguin les condicions de l'entorn.

Proposem una ampliació de l' **EQUACIÓ 1**, per incorporar-hi la formació d'ACC, a conseqüència del paper clau que

desenvolupa l'aigua³¹ en la reactivitat entre l'hidròxid de calci i el diòxid de carboni:



Com que en els morters de calç i sorra, la dissolució aquosa formada per l'hidròxid de calci i el diòxid de carboni dissolt es troba sobresaturada respecte a la precipitació del carbonat de calci, es formen partícules esfèriques de carbonat de calci amorf, ACC (CaCO₃·nH₂O) que s'agreguen en cadenes i en plans. Els cristalls de carbonat de calci anhidre formats a expenses de l'ACC tipus II adopten la mateixa disposició en cadenes i envolten els pigments o les partícules d'àrids, cosa que explica la capacitat aglutinant de la calç.



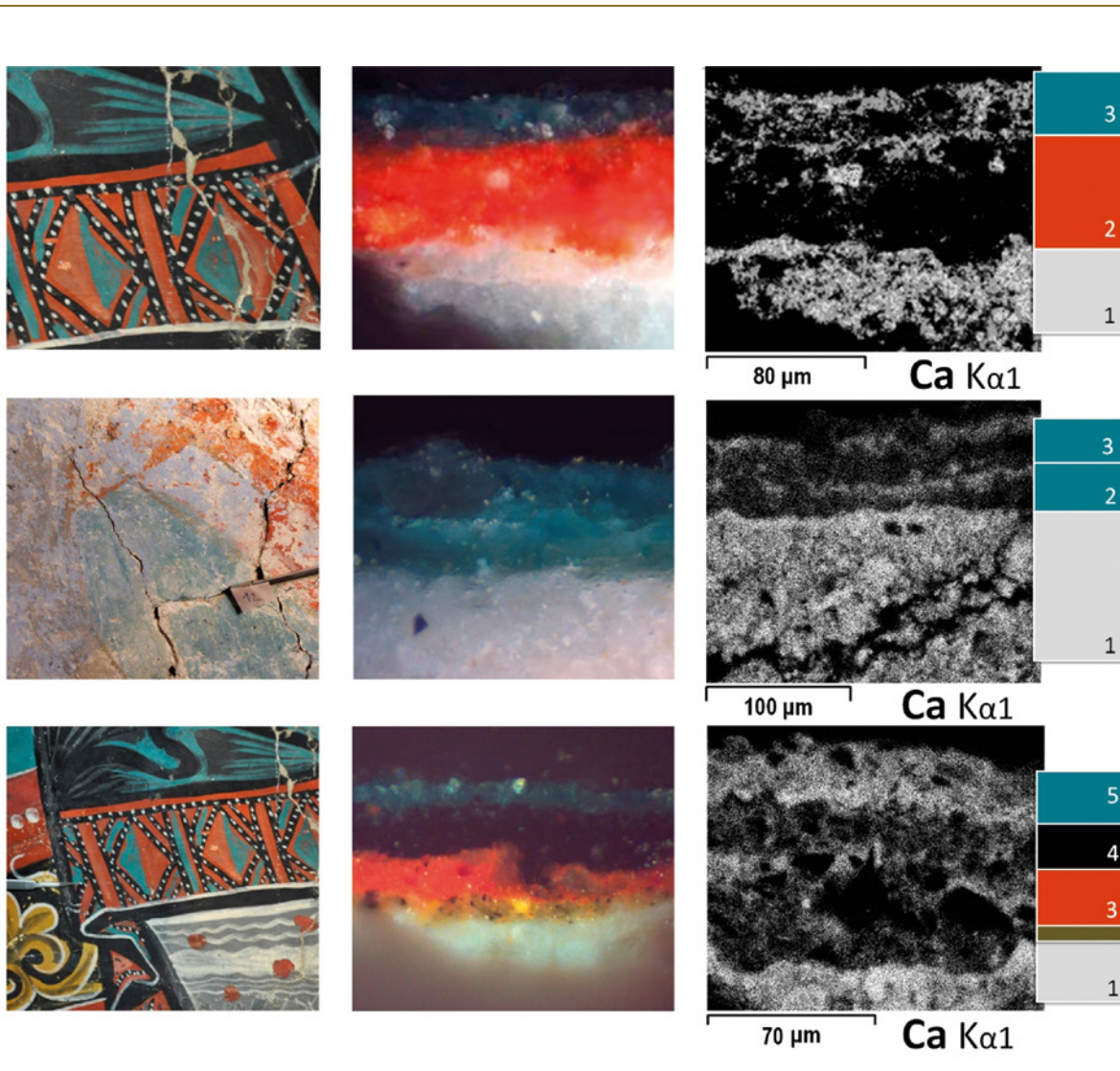
[22] Imatges i mapes elementals SEM-EDS de seccions transversals de mostres del conjunt de pintura mural de Sant Climent de Taüll (segle XII). En tots els mapes de distribució d'elements es veu la capa d'acumulació de l'element calci Ca sobre les primeres capes de pintura (imatge: els autors del present article).

L'elevat grau de sobresaturació que s'assoleix a la interfície pintura-aire en el procés d'assecatge promou que s'hi estabilitzi, un cop evaporada l'aigua, una fina pel·lícula d'ACC –més soluble que la calcita–, tant si el morter és calcíctic com dolomític. La isotropia característica dels materials amorfs fa que aquesta pel·lícula superficial presenti un bon comportament òptic respecte als colors subjacents.

En funció del tipus de calç del morter, hem identificat a l'interior diferents polimorfos cristal·lins de carbonat de calci: només calcita –en els morters calcíctics– o calcita i aragonita en els morters dolomítics. En els morters dolomítics, també hem determinat que el carbonat de calci format presenta una mida de partícula més

petita. Això, sumat a la presència d'aragonita i de brucita $Mg(OH)_2$, que es manté sense carbonatar, acaba causant diferències de porositat i de reactivitat entre els morters calcíctics i dolomítics. Aquests darrers són molt més reactius. A llarg termini, un cop ja no queda portlandita en el morter dolomític, la brucita pot reaccionar amb el diòxid de carboni i donar lloc a nous compostos com la hidromagnesita. Hem vist que la carbonatació de la brucita $Mg(OH)_2$, aïllada, en condicions de sobresaturació, també és un procés continuat i gradual que s'inicia amb la formació de carbonat de magnesi amorf, AMC.

Tant en morters calcíctics com dolomítics, es formen diverses fases i hàbits cristal·lins de carbonat de calci distribuïts en diferents nivells estratigràfics del conjunt



morter-pintura, perquè les proporcions $[Ca^{2+}] / [CO_3^{2-}]$ o $[Mg^{2+}] / [Ca^{2+}]$ que condicionen la formació d'aquestes fases i hàbits no són constants al llarg de tota la profunditat del morter. Per exemple, a prop de la superfície per sota de la fina pel·lícula d'ACC, trobem hàbits de la calcita diferents del romboèdric. Un altre exemple, l'aragonita, que es forma en proporcions elevades de magnesi ($[Mg^{2+}] / [Ca^{2+}] > 4,5$), la trobem a l'interior del morter dolomític, a prop de partícules de brucita $Mg(OH)_2$ o periclasi MgO , i no a la superfície. Les diferents morfologies d'aquestes fases influeixen en la porositat, que al seu torn té repercussions en la difusió del diòxid de carboni. Probablement, l'estrat amorf i poc porós d'ACC format a la superfície del morter o del fresc, dificulta la difusió del diòxid de carboni cap a l'interior fent que per exemple, després de 4 anys, encara identifiquem hidròxid de calci sense carbonatar a l'interior.

La capa poc porosa que conté ACC i calcita, amb una elevada concentració de l'element Ca, que es forma a la superfície de les pintures al fresc, esdevé un índex analític que pot resultar clau per diagnosticar la tècnica del fresc en l'estudi d'una pintura mural.

TÈCNiques INSTRUMENTALS D'ANÀLISI

Les imatges de microscòpia òptica s'han obtingut amb el microscopi *Reichert-Jung POLYVAR MET* en modes de transmissió i reflexió (camp fosc, camp clar i llum polaritzada) amb objectius de 5× a 100× augments i amb oculars de 10× augments.

Les mostres s'han recobert amb carboni per fer-les conductores i analitzar-les amb microscòpia electrònica SEM-EDS. Les imatges d'electrons secundaris s'han fet amb acceleracions de voltatges entre 10 kV i 20 kV en un equip *FESEM Jeol J-7100*.

S'han obtingut espectres μ -FTIR en mode de transmissió amb un microscopi *SPOTLIGHT 100*, equipat amb un detector MCT, acoblat a l'espectròmetre *Frontier PerkinElmer*, en un interval de número d'ona de 600–4000 cm^{-1} i àrees de 100×100 μm^2 . Les mostres s'han preparat amb una cel·la de compressió de diamant, a partir de materials de diferents parts de les gotes (menisc o perímetre) i de les maquetes.

Els espectres Raman s'han obtingut amb l'equip *RENISHAW inVia Qontor Raman laser microscope* (532 nm, en l'interval espectroscòpic 2000 a 100 cm^{-1} , rellevant per a la detecció de polimorfes de $CaCO_3$).

Finalment, les anàlisis μ SR-XRD s'han realitzat a la línia ID13 d'alta resolució lateral per mapes 2D del sincrotró ESRF

(Grenoble, França) i també a la línia XALOC del sincrotró Alba (Cerdanyola del Vallès, Barcelona). Les mesures s'han fet de talls prims de 26 μm de gruix de seccions transversals de mostres de les maquetes i de material extret amb cinta adhesiva de les preparacions de gotes i suspensions.

AGRAÏMENTS

Per a la recerca, els autors han rebut suport de l'Agència de Gestió d'Ajuts Universitaris i de Recerca (AGAUR), projecte 2021 SGR 00343 i de l'Agència Estatal de Investigació, projectes PID2019-105823RB-I00 i PID2022-137783OB-I00. Els experiments de micro difracció de raig X s'han dut a terme a la línia BL13 XALOC al Sincrotró Alba (Cerdanyola del Vallès) i a la línia ID13 al sincrotró ESRF (Grenoble). Donem les gràcies al suport de l'Àrea de Restauració i Conservació Preventiva del Museu Nacional d'Art de Catalunya, especialment a la Paz Marquès i a la Mireia Mestre.

BIBLIOGRAFIA

BERUTO, D.T.; BARBERIS, F.; BOTTER, R. "Calcium carbonate binding mechanisms in the setting of calcium and calcium-magnesium putty-limes". *Journal of Cultural Heritage*. Vol. 6 (2005), núm. 3, p. 253-260. DOI: 10.1016/j.culher.2005.06.003.

BRECEVIC, L.; NIELSEN, A.E. "Solubility of amorphous calcium carbonate". *Journal of Crystal Growth*. (1989), núm. 98, p. 504-510.

BRECEVIC, L.; KRALJ, D. "ChemInform Abstract: On Calcium Carbonates: From Fundamental Research to Application". *ChemInform*. (2008), núm. 39. DOI:10.1002/chin.200805226.

CIZER, Ö. [et alt.]. "Real-time investigation of reaction rate and mineral phase modifications of lime carbonation". *Construction and Building Materials*. Vol. 35 (2012), p. 741-751. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2012.04.036.

DE SILVA, P. [et alt.]. "Carbonate binders: Reaction kinetics, strength and microstructure". *Cement and Concrete Composites*. Vol. 28 (2006), núm. 7, p. 613-620. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2006.03.004>.

ELERT, K. [et alt.]. "Lime Mortars for the Conservation of Historic Buildings". *Studies in Conservation*. Vol. 47 (2008), p. 62-75. DOI:10.2307/1506835.

HARRISON, A. [et alt.]. "Solubility of the hydrated Mg-carbonates nesquehonite and dypingite from 5 to 35 °C: Implications for CO₂ storage and the relative stability of Mg-carbonates". *Chemical Geology*. Vol. 504 (2019), p. 123-135. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.11.003>.

HARTSHORN, H. *Dolomitic Lime Mortars: Carbonation Complications and Susceptibility to Acidic Sulfates*. Director: Norman R. Weiss. Tesi de màster. New York: School of Architecture, Planning and Preservation, Columbia University, 2012. Disponible en línia a: <<https://academiccommons.columbia.edu/doi/10.7916/D81R6XMF>> [Consulta: 19 febrer 2024].

HAYNES, W.M. (ed.) *CRC Handbook Chemistry and Physics*. 97th Edition. Boca Raton (Florida, USA): CRC Press, 2016. <https://doi.org/10.1201/9781315380476>.

HERNÁNDEZ Y HERNÁNDEZ, M. de los A. *Estudios de precipitación de CaCO₃ como herramienta para entender los procesos de biomineralización, usando como modelo biológico la cáscara de huevo de gallina*. Director: Juan Manuel García Ruiz. Tesi doctoral. Granada: Universidad de Granada, Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, 2009. Disponible en línia a: <<https://digibug.ugr.es/handle/10481/2215>> [Consulta: 19 febrer 2024].

LANAS, J.; ÁLVAREZ-GALINDO, J.I. "Dolomitic limes: Evolution of the slaking process under different conditions". *Thermochimica Acta*. Vol. 423 (2004), núm. 1-2, p. 1-12. DOI:10.1016/j.tca.2004.04.016.

MONTOYA, C. [et alt.]. "Study of ancient dolomitic mortars of the church of Santa María de Zamarce in Navarra (Spain): Comparison with simulated standards". *Thermochimica Acta*. Vol. 398 (2003), núm. 1-2, p. 107-122. DOI: 10.1016/S0040-6031(02)00321-0.

NGUYEN, H. [et alt.]. "On the carbonation of brucite: Effects of Mg-acetate on the precipitation of hydrated magnesium carbonates in aqueous environment". *Cement and Concrete Research*. Vol. 153 (2022), art. 106696. DOI: 10.1016/j.cemconres.2021.106696.

ORIOLS, N. [et alt.]. "Amorphous calcium carbonate (ACC) in fresco mural paintings". *Microchemical Journal*. Vol. 154 (2020), art. 104567. doi.org/10.1016/j.microc.2019.104567.

ORIOLS, N. [et alt.]. "Carbonation of fresco mural paintings with a dolomitic mortar". *Cement and Concrete Research*. Vol. 157 (2022), art. 106828. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106828>.

ORIOLS, N. *Del mur romànic al museu. La tècnica de la pintura mural romànica i delseu traspàs amb morters de caseïna*. Directors: Dra. Nati Salvador i Dr. Salvador Butí. Tesi doctoral. Vilanova i la Geltrú: Programa Polimers Biopolimers del Departament d'Enginyeria Química-Escola Politècnica Superior d'Enginyeria de Vilanova i la Geltrú, Universitat Politècnica de Catalunya, 2022.

RODRIGUEZ-NAVARRO, C. [et alt.]. "Formation of amorphous calcium carbonate and its transformation into mesostructured calcite". *CrystEngComm*. Vol. 17 (2015), núm. 1, p. 58-72. DOI:10.1039/c4ce01562b.

RODRIGUEZ-BLANCO, J.D.; SHAW, S.; BENNING, L.G. "The kinetics and mechanisms of amorphous calcium carbonate (ACC) crystallization to calcite, via vaterite". *Nanoscale*. Vol. 3 (2011), núm. 1, p. 265-271. DOI:10.1039/c0nr00589d.