Relación Técnica

NANORESTORE

Grupo C. T. S.

Al principio fue el agua de cal.

Si hoy al pensar en la fijación o en la consolidación de superficies pétreas o de pinturas murales se nos viene inmediatamente a la cabeza varias clases de productos, desde los inorgánicos como el hidróxido de bario, el amonio carbonato, el silicato de etilo, o los polímeros, estos últimos subdivididos en varias familias. Existen también productos usados en tiempos relativamente recientes y hoy casi abandonados, como los fluosiliconados o el *"waterglass"* del siglo XVIII, es decir silicato de sodio y potasio.

Pero si damos marcha atrás un siglo o poco más encontraremos un solo protagonista de la consolidación: el agua de cal[1], es decir, una solución acuosa

[1] Nota: como preparar el agua de cal. El agua de cal no se compra (es al 99,83% agua!), pero se prepara añadiendo a un litro de agua desmineralizada aproximadamente 50 gramos de "grassello de cal", es decir un fuerte exceso de Ca(OH)2. Después de agitar vigorosamente se deja decantar la solución, para obtener una solución limpia con un cuerpo de fondo. Durante todo el procedimiento el contenedor debe permanecer sellado, para evitar que se verifique la carbonatación del hidróxido.

saturada de hidróxido de calcio, $Ca(OH)_2$. No debemos confundir esta solución, limpia y estable, con la leche de cal, que es una dispersión lechosa del mismo hidróxido de calcio, que tiende por un lado a separar, y, si se aplica sobre las superficies, a depositar una pasta blanca de carbonato de calcio. La reacción es siempre la misma carbonatación:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$$

Y justamente sobre ésta se basa la fuerza del método: depositar el mismo material que constituye el ligante de las piedras carbonáticas y de los morteros históricos, en analogía a la acción del silicato sobre las piedras de tipo silicio. Por tanto **es totalmente compatible**.

Desgraciadamente el método tiene un límite intrínseco e insuperable: la baja solubilidad del hidróxido de calcio (1,7 g/l a 20°C, pero se reduce drásticamente en presencia de sulfatos, haciendo casi inaplicable el producto sobre superficies sulfatadas). Esto hace que al depositar una cantidad mínima de consolidante sean necesarias muchísimas aplicaciones.

Intentar utilizar materiales similares, pero con solubilidad más alta se realiza mediante el método del bario (que tiene una solubilidad 35 veces superior, 60 g/l a 20°C), que presenta sin embargo el problema de la toxicidad para el operador y un pH mucho más alto.

La llegada de otros tipos de consolidantes ha reducido el uso del agua de cal a pocos y esporádicos casos, pero el interés sobre el argumento está indudablemente vivo todavía, como demuestran algunas intervenciones en el Convenio de Bressanone del 2007 con el titulo "*La consolidación de los aparatos arquitectónicos y decorativos"* [1].

La reevaluación del método se debe por un lado a las negativas comparaciones de errados usos de los polímeros, y por otro a la investigación de métodos compatibles según los principios de la "*bioarquitectura*". Sobre la eficacia de este tipo de tratamiento se ha discutido mucho, también por la ausencia de estudios científicos que demuestren los efectos reales, y una tentativa de determinar la penetración marcando el consolidante con el isótopo ^{45}Ca demostró una profundidad máxima de penetración de 2 mm.

Hace algunos años un interesante estudio conducido por un grupo danés [2] ha rebatido los puntos críticos:

1. La necesidad de efectuar repetidas aplicaciones (más de 40) para obtener un efecto registrable;
2. La enorme cantidad de agua aportada a las albañilerías (más de 25 l/m^2);
3. La necesidad de efectuar las aplicaciones sin dejar secar las superficies, por tanto efectuando las aplicaciones mojado sobre mojado lo más posible.

Estas conclusiones evidencian las problemáticas que hacen posible el método del agua de cal solo en algunos casos:

- La mayor parte de las albañilerías no soportan tanta cantidad de agua: las sales pueden ser movilizadas, y si hay elementos metálicos pueden activarse mecanismos de corrosión, fenómenos de crecida de microorganismos pueden aparecer en las zonas cercanas (no sobre el área tratada a causa del elevado pH).
- El sistema necesita largos tiempos de aplicación por parte de personal cualificado, y es por tanto muy costoso (a menos que no se valore el coste cero del tiempo del restaurador, cosa que a veces ocurre).

Estos dos puntos pueden ser en parte superados con el uso de la **cal nanofásica en dispersión alcohólica**, que es el argumento del otro artículo del Boletín (**link**). Con este sistema, denominado **Nanorestore®**, no solo se trabaja en ausencia de agua y con el alcohol isopropílico, que tiene también función bactericida, pero el número de aplicaciones se reduce drásticamente.

El nano y el micro (una cuestión de dimensiones).

Una de las fronteras de la química es la producción de materiales nanoestructurados, o bien la realización de añadidos de varias formas (esferas, tubos, hojas,....) cuyas dimensiones están por debajo del micrón, y se miden en nanometros. Téngase en cuenta que una molécula “grande” como una proteína, constituida por un centenar de átomos, mide algunas decenas de nanometros. Las **nanotecnologias**, término acuñado en 1975, permiten realizar materiales con propiedades particulares, usados en muchos sectores como el farmacéutico o el de

los semiconductores [3]. En el mercado existen ya polvos de dimensiones nanométricas: se habla de óxido de titanio nanométrico, o de nanosilicio....

Una brevísima seña a los nombres y a los sufijos: un **milí**metro es un milésimo de metro (10^{-3} m), mientras un milésimo de milímetro, el **micró**metro, llamado coloquialmente **micrón**, es una millonésima de metro (10^{-6} m). Dividendo todavía por 1000 llegamos a una milmillonésima de metro (10^{-9} m), obteniendo el **manó**metro.		
Metro	m	1
Milímetro	mm	10^{-3} m (milésimo)
micrómetro (micrón)	μ	10^{-6} m (millonésimo)
Nanometro	nm	10^{-9} m (milmillonésima)
Picometro	pm	10^{-12} m (milmillonésima de millonésima)

Como hemos visto en el artículo precedente (link) uno de los problemas en la aplicación del hidróxido de calcio, el consolidante compatible por excelencia para morteros y piedras calcáreas, es el de su baja solubilidad.

El mundo de la restauración puede hoy disfrutar de un desarrollo de las nanotecnologías: la posibilidad de obtener el hidróxido de calcio de dimensiones nanométricas, está sobre todo disuelto pero no en agua sino en alcohol isopropílico, dispersión puesta a punto gracias a años de investigación [4-7] conducida por el Consorcio para el desarrollo de Sistemas a Gran Interfase (CSGI) de la Universidad de Florencia, y denominado **Nanorestore®**.

El alcohol garantiza una óptima penetración en los materiales porosos (gracias a su baja tensión superficial) por succión capilar: penetrando en la matriz porosa transporta detrás de si las partículas nano-estructuradas que van a situarse en los estratos micrométricos: inmediatamente por debajo de la superficie, entre algunos centenares de micrón. Sucesivamente, por acción del anhídrido carbónico de la atmósfera, se producirá la carbonatación de la nanocal, con la consecuente formación de un *network* de micro-cristales de calcita, y el restablecimiento de las propiedades mecánicas, cuya pérdida había hecho al soporte pulverulento, con micro-separaciones de película pictórica o de piedra.

Las partículas tienen morfología plano-hexagonal y dimensiones medianamente inferiores a 100 nm (aproximadamente un décimo de las dimensiones del grassello comercial)

Las partículas tienden a llenar las cavidades mayores y los espacios intergranulares, sin obstruir los poros originales. Estos se revisten, y disminuyen de dimensión, ralentizando la absorción de agua.

La penetración medida a través SEM (microscopio de barrido) sobre superficies de piedra va desde 20 micrón del calcáreo compacto, a los 100 del travertino, con formación de un estrato superficial uniforme, llegando a más de 200 micrón para las areniscas y a los 2000 para el poroso “carparo leccese” (piedra del sur de Italia tipo toba) , con un estrato no uniforme [8,9].

Nanorestore® contiene 5 g/L de hidróxido de calcio en alcohol isopropílico, y para uso sobre frescos se diluye normalmente para evitar efectos de veladura blanca. En el caso de piedras de matriz carbonática puede no ser indispensable ser diluido. La dilución se decidirá en relación a la capacidad absorbente de la superficie a tratar.

El disolvente a añadir para diluir es el alcohol isopropílico CTS, tal cual o también mezclado con agua desmineralizada hasta un contenido máximo de agua similar al 50 % en volumen. El uso de cantidades más o menos relevantes de agua depende de las condiciones de humedad de la albañilería y del ambiente: cuanto más bajas sean mayor cantidad de agua puede añadirse y viceversa.

La aplicación se efectúa hasta el rechazo mediante pincel, con protección de las superficies con papel japonés, o mediante nebulización o pulverización sin papel japonés, repitiendo las aplicaciones después de que se seque completamente. Los efectos apreciables de consolidación se obtienen normalmente después de un número de aplicaciones que está obviamente unido a la concentración seleccionada: cuanto más se diluye la dispersión, mayor es el número de aplicaciones necesarias. Va desde 1-2 aplicaciones para la más concentrada a 10-12 para la más diluida, pero a veces puede ser suficiente también un número inferior de aplicaciones. Terminada la última aplicación es necesario esperar 5-7 días antes de las pruebas de limpieza y verificación de las propiedades mecánicas (adhesión/cohesión) de la superficie.

Casos de estudio

1. Frescos de la capilla del alcalde del museo del Bargello en Florencia [10]

Los frescos de la escuela giottesca del siglo XIV, encalados a finales del año 1500, habían sido restaurados más veces, y la presencia de material orgánico envejecido dentro hacía que tanto la aplicación de soluciones acuosas, como las de hidróxido de bario, e incluso las de solo agua, provocasen la migración hacia la superficie, formando manchas amarillentas.

Se trataba por tanto de consolidar y volver a dar legibilidad a las superficies muy secas.

La aplicación directa de la nanocal provocaba emblanquecimientos. La excesiva concentración no constituía por tanto un factor de mayor consolidación, sino un impedimento a la penetración.

Dado que el material orgánico envejecido ocluía la porosidad era necesario pretratar con disolvente. Pruebas sucesivas han permitido identificar como mejor tratamiento el siguiente:

1. pretratamiento con alcohol isopropilico sobre la superficie protegida con papel japonés
2. dos aplicaciones de nanocal 0,0043 M (moles/litro) con 10% de agua, dejando pasar de 24 horas.

Al término de la consolidación se han efectuado medidas de color.

2. Pinturas murales medievales (siglos XIII y XIV) en la cripta de San Zeno en Verona [11]

Elaboradas al fresco, a la cal y en seco, las pinturas mostraban una fuerte degradación, como pérdida de cohesión de los pigmentos y estrato blanquecino sobre las superficies. Descartadas las resinas acrílicas y floururadas, además del silicato de etilo, por problemas de alteraciones del cromatismo de las pinturas, y a riesgo de la pérdida de permeabilidad, se decidió usar consolidantes inorgánicos.

Las pruebas de confrontación entre nanodispersiones y microdispersiones (obtenidas dispersando finamente en alcohol, a través de un baño a ultrasonidos, del grasello de cal) en similares concentraciones se realizó la intervención de

restauración a altas concentraciones (0,067 moles/litro) ambas dispersiones dan emblanquecimiento, pero las áreas tratadas con nanocal se limpian con más facilidad. Estos resultados han orientado las aplicaciones hacia disoluciones mayores, que representan el camino correcto cuando la absorción de las superficies es reducida. Esto ha sido confirmado por estudios sucesivos [12].
La aplicación in situ ha demostrado un mejor comportamiento de las nanodispersiones, que han sido después extensamente aplicadas para la readhesión de las separaciones en concentración 0,022 M (moles/litro), siempre precedidas de imbibición con alcohol isopropílico y una pequeña cantidad de agua para favorecer la carbonatación.
La microdispersion sin embargo se ha usado, más diluida, para volver a cohesionar los pigmentos.

3. Pinturas maya de Calakmul (siglos III-VI), México [13]
Las pinturas a cal, tratadas a partir de 1969 con Paraloid B-72, presentaban separaciones y pulverización de los pigmentos. La elevada humedad ambiental había evidenciado las problemáticas que aparecen por los fijativos poliméricos, como la recristalización de las sales por debajo de la superficie. Además de que el nivel de degradación era tal que no permitía la aplicación de sistemas acuosos.
Una doble aplicación de nanocal a pincel, intercalada por la aplicación de una papeta de pulpa de celulosa con agua desmineralizada, ha permitido obtener un satisfactorio nivel de consolidación.

Podemos concluir que con **Nanorestore®** es posible obtener un efecto de recohesión utilizable tanto en fase de **pre-consolidación**, como después de la limpieza, y en el momento de la **consolidación** verdadera y propia, sin introducir materiales extraños a la naturaleza química original de la obra. Los efectos han sido valorados en confrontación con los sistemas más utilizados como la caseína o las dispersiones acuosas de resinas acrílicas.
En presencia de tratamientos anteriores es necesario “abrir la porosidad” con una preaplicación de alcohol isopropilico, y valorar con pruebas dirigidas tanto los tiempos de contacto como las disoluciones del producto.

Bibliografía

1. Fontanini A., Ghezzi V., Rancilio D., Sala L., Scala B., “Ancora sull’acqua di calce: il restauro della Cappella Cavalcabò nella chiesa di S.Agostino in Cremona a dieci anni dall’intervento” XXIII Convegno Scienza e Beni Culturali, Bressanone (2007), 497-507
2. Brajer I., Kalsbeek N.; “Limewater absorpion and calcite crystal formation on a limewater-impregnated secco wall painting” Studies in Conservation 44 (1999) 145-146.
3. Fernandez F.; *“Nanotecnologie e nanomateriali: una rivoluzione trasversale”* Progetto Restauro 35 (2005) 24-28
4. Giorgi, Dei, Baglioni; “*A new method for consolidating wall paintings based on dispersions of lime in alcohol”* Studies in Conservation 45 (2000) 154-161
5. Ambrosi, Dei, Giorgi, Neto, Baglioni; *“Colloidal particles of $Ca(OH)_2$: properties and application to restoration of frescoes"*, Langmuir 17 (2001) 4251-4255
6. Ambrosi, Dei, Giorgi, Neto, Baglioni; *“Stable dispersions of $Ca(OH)_2$ in aliphatic alcohols: properties and application in cultural heritage conservation”* Progr.Colloid Polymer Sciens 118 (2001) 68-72
7. Giorgi, Dei, Ceccato, Schettino, Baglioni; *"Nanotechnologies for conservation of Cultural Heritage"*, Langmuir 18 (2002) 8198 – 8203
8. Daniele, Franzoni, Quaresima, Sandrolini, Taglieri; *“Risultati preliminari di trattamenti conservativi a base di nanocalce su arenarie emiliane”*, Atti del Convegno di Bressanone (2007), 367-374
9. Daniele, Quaresima, Taglieri; *“Il contributo della microscopia elettronica nella valutazione delle modificazioni superficiali indotte mediante trattamenti con la nanocalce su litotipi di interesse storico-artistico”* Atti del V Congresso Nazionale IGIIC, Cremona (2007) 299-305
10. Dei, Radicati, Salvadori *“Sperimentazione di un consolidante a base di idrossido di calcio nanofasico sugli affreschi della cappella del podestà al museo del Bargello a Firenze aspetti chimico fisici e prove di colore”* Atti del Convegno di Bressanone (2005) 293-302
11. Dei, Salvadori, Arlango, Pietropoli, Scardellato; *“Gli affreschi del XIII e XIV secolo nella cripta di San Zeno a Verona: la sperimentazione della nanocalce dispersa in alcool isopropilico durante l’intervento conservativo”* Atti del Convegno di Bressanone (2005) 99-108
12. Dei, Bandini, Felici, Lanfranchi, Lanterna, Macherelli, Salvadori; *“Preconsolidation of pictorial layers in frescoes: the high performance of CSGI’s method based on nanolime evaluated by OPD team in Agnolo Daddi’s Leggenda della vera Croce paintings, Santa Croce, Florence”*, Atti del Convegno di Bressanone (2007), 217-223
13. Baglioni P., Carrasco Vargas R., Chelazzi D., Colòn Gonzalez M, Desprat A., Giorgi R.; *“The Maya site of Calakmul: in situ preservation of wall paintings and limestone using nanotechnology”* IIC Congress, Monaco (2006) 162-169