

NANOPARTÍCULAS PARA LA CONSERVACIÓN DEL PATRIMONIO

Dra. Luz Stella Gomez-Villalba

Instituto de Geociencias (CSIC-UCM), Dpto. de Geomateriales. C/José Antonio Nováis 2, 28040 Madrid
luzgomez@geo.ucm.es

1. Introducción

Hoy en día, una de las especialidades que más ha avanzado en su desarrollo es la nanotecnología. Su poder de alcance ha llegado a sectores tan diversos que abarcan desde la medicina hasta la industria, y sus aplicaciones tienen infinitas aplicaciones, siendo la nanotecnología responsable de nuevos y exitosos logros a nivel científico. Un nanomaterial se define como aquel material que posee unas características estructurales donde al menos una de sus dimensiones está en el intervalo de 1-100 nanómetros (un nanómetro es la millonésima parte del milímetro). Una partícula de tamaño nanométrico provee un área específica superficial mayor para la colisión molecular y, por tanto, incrementa su velocidad de reacción. Esta distinción física permite obtener propiedades y características nuevas, singulares, que nunca antes han sido vistas en los materiales comunes (Gomez 2008). Lo interesante a nivel nanométrico es que gran parte de los fenómenos físicos suceden en intervalos de longitudes de onda a esa escala, afectando a propiedades tan diversas como el magnetismo, el color o la conductividad de los materiales. Por ejemplo, un cubo de oro de 1 cm de lado normalmente es amarillo; sin embargo, al disminuir su tamaño hasta el orden nanométrico se observaría rojo.

2. Un poco de historia

A nivel histórico, la industria vidriera ha tenido mediante ensayos de prueba-error un precoz avance en este campo desde tiempos de los romanos. Prueba de ello son los antiguos vidrios del siglo IV a.C en los que se utilizaban nanopartículas metálicas con el fin de modificar las propiedades de color a las vidrieras. Estas nanopartículas consistían en partículas de metales comunes con tamaños inferiores a los micrones, es decir, de escala nanométrica. Al poseer un tamaño tan pequeño, una de las propiedades, como es la del color, había sido modificada, de modo que al ser excitada la partícula con un haz de luz, la señal emitida era diferente a la producida si la excitación se produjera en una partícula que presentara una escala de tamaño mayor (micrométrica o superior), proyectando un color atípico del metal (figura 1).

Además, recientemente se ha identificado en estas vidrieras la presencia de oro, el cual potencia el campo magnético al incidir la luz sobre ellas, de manera que se produce un efecto autolimpiante capaz de destruir los compuestos orgánicos volátiles (Stockman 2011).



Figura 1. Vidriera medieval con inclusiones de nanopartículas de oro de diferente tamaño.

(http://www.quo.es/ciencia/noticias/sagrado_y_limpio)

Una reliquia bastante conocida es la copa de Licurgo, que se encuentra expuesta en el Museo Británico de Londres y contiene partículas de oro y plata de unos 50-70 nanómetros de diámetro, distribuidas en el interior del vidrio (figura 2). Estas nanopartículas hacen que la copa sea verde al ser iluminada con luz reflejada y roja al iluminarse con luz transmitida. En estas nanopartículas metálicas los electrones, al estar confinados en una estructura de tamaño nanométrico, oscilan o vibran a una misma frecuencia, denominada frecuencia de resonancia plasmónica, cuando son iluminados por la luz. Esa frecuencia se corresponde con el color que se observa, ya que en esa longitud de onda poseen un intenso pico de absorción de luz debido a la oscilación colectiva de sus electrones. Para las nanopartículas de plata, estos picos pueden estar en el amarillo o rosa, por ejemplo, y en las nanopartículas de oro en el rojo o el azul, dependiendo del tamaño nanométrico que posean o de la forma de las nanopartículas (Barber y Freestone 1990, Stockman 2011).

Así mismo, al igual que una de las propiedades como es el color puede ser modificada, otras propiedades son igualmente susceptibles de cambiar por efecto del tamaño. Es de esta manera como se empezó a plantear que las nanopartículas tienen infinidad de aplicaciones dentro del campo de la conservación del patrimonio. Existen muchos factores negativos que influyen en diferente grado en el deterioro del patrimonio histórico cultural. Entre ellos cabe mencionar factores directamente relacionados con el ambiente al cual están expuestos, dentro de los cuales es fundamental el efecto de la humedad, los cambios bruscos de temperatura, la existencia de factores adicionales como la presencia de sales, o el deterioro causado por la utilización inadecuada de tratamientos de conservación (Fort 2008).

Para solucionar o prevenir los problemas relacionados con el deterioro de las superficies en bienes del patrimonio, se ha optado por la utilización de soluciones y emulsiones basadas en nanopartículas. Las nanopartículas presentan características químicas y estructurales específicas que al estar en contacto con las superficies de diferentes materiales (piedra, lienzos, pinturas murales, madera, papel, metales, etc.) pueden producir reacciones con los constituyentes propios del material modificando la superficie de los mismos (Gomez-Villalba et al. 2010).



Figura 2. Copa de Licurgo (siglo IV a.C) expuesta en el Museo Británico de Londres. La copa contiene partículas de oro y plata de 50-70 nanómetros, que dan diferente tonalidad en luz transmitida (izda.) y luz reflejada (dcha.) (Barber y Freestone 1990).

Recientemente, se ha publicado un artículo que resume los resultados de la valoración del estado del arte en lo referente a la aportación de la nanociencia a la conservación de bienes del patrimonio cultural (Gomez- Villalba et al. 2010), en el cual se establece la problemática y se mencionan los diferentes métodos aplicados basados en nanopartículas. Básicamente, los estudios han estado enfocados a la restauración de la pérdida de cohesión en los materiales, la problemática debida al biodeterioro y a la restauración de materiales pétreos, tanto empleados en arquitectura como en escultura.

3. Influencia del método de síntesis y las propiedades de las nanopartículas

Uno de los aspectos donde la ciencia de la nanotecnología ha apostado más ha sido en el desarrollo de nuevos nanomateriales con propiedades mejoradas. Sin embargo, dentro de este tema el gran reto ha sido el de obtener la morfología, el tamaño, la composición química y las fases cristalinas adecuadas para que su efecto sea el más idóneo para el material sobre el cual se van a aplicar (Gomez Villalba 2011). Dos tipos de métodos han sido desarrollados con este fin, los *bottom up* y los *top down*. En el primero, el objetivo es sintetizar nanopartículas mediante el depósito y crecimiento de cristales a partir de soluciones en fase líquida o vapor, como son los métodos de sol-gel y el método de spray pirólisis (Milosevic et al. 2010, Gomez 2008) o mediante métodos de precipitación química.

Actualmente, tanto el sol gel como la precipitación química han sido aplicados con éxito en la obtención de óxidos de magnesio (Dercz et al. 2007) y calcio y nanosilice (Mosquera et al. 2008) para ser utilizados en restauración y conservación de bienes del patrimonio cultural. Dependiendo de las condiciones de síntesis, las partículas pueden llegar a estar agregadas o no agregadas, siendo común la formación de defectos producidos por la liberación de tensiones dentro de los materiales y, por tanto, la presencia de material amorfo.

Este material amorfo se transforma posteriormente en fases más estables cristalinas mediante la aplicación de tratamientos adicionales. Otra técnica de síntesis es el método láser para obtención de nanopartículas (Schaaf 2007), que pueden igualmente ser utilizadas en tratamientos de conservación. Con los métodos de *top down*, las nanopartículas son obtenidas mediante procesos de miniaturización aplicando diferentes técnicas, como la molienda mecánica o la descomposición térmica (Gómez-Villalba et al. 2012b).

4. Nanopartículas en obras de arte

Diferentes grupos de trabajo han implementado la nanotecnología en la conservación, restauración y/o mantenimiento del patrimonio cultural. Dentro de ellos cabe mencionar la labor que viene realizándose en los grupos italianos, enfocados principalmente a la restauración de pinturas murales, lienzos, papeles y maderas antiguas, donde han logrado importantes avances en este campo. El grupo *Colloidal Science and Nanotechnology for Cultural Heritage Conservation* (CSGI) ha conseguido importantes resultados utilizando nanopartículas basadas en hidróxidos (principalmente de magnesio y calcio) con el fin de solventar los problemas de acidez, producto del deterioro que afectan tanto a las maderas antiguas por acidificación de la estructura, a los papeles de libros antiguos, a los lienzos o a pinturas murales de reliquias arqueológicas. Además, utilizan mezclas de nanopartículas con microemulsiones (Giorgi et al. 2010). Igualmente, la problemática de la presencia de sales en lienzos ha sido abordada por el grupo, con la utilización de nanopartículas de hidróxido de estroncio que faciliten la eliminación de sales (tabla 1).

5. Nanopartículas como consolidantes en materiales pétreos

Gran parte del deterioro de los materiales pétreos está directamente relacionado con aspectos intrínsecos de los mismos, tales como sus características texturales y composicionales, la porosidad y el grado de alteración de los minerales presentes.

Además, existen una serie de factores extrínsecos, naturales o antrópicos, relacionados con el ambiente en el cual se encuentran (precipitaciones, heladas, contaminantes atmosféricos, organismos biológicos, etc.), los cuales contribuyen en diferente grado a la degradación química y física de los materiales. Para frenar o ralentizar su deterioro, la restauración y consolidación de estos materiales se hace en estos casos necesaria (Gomez Villalba et al. 2011).

En relación con la utilización de nanopartículas en geomateriales, los estudios han estado centrados en la problemática relacionada con el deterioro por pérdida de la cohesión de los mismos, o en buscar nuevos materiales consolidantes basados en nanopartículas que supongan una alternativa a los tradicionales, que en muchos casos han conseguido empeorar el deterioro de los mismos.

Dentro de este campo, el grupo de *Petrología Aplicada a la Conservación del Patrimonio* ha conseguido importantes avances utilizando nanopartículas coloidales basadas en hidróxido de calcio distribuidas comercialmente, el Nanorestore® (Dei y Salvadori 2006) y el Calosil® (Ziegenbald 2008) para obtener carbonato de calcio, el cual actúa sobre la roca carbonática modificando la estructura porosa. Como resultado de estas investigaciones ha sido posible determinar el efecto que tiene sobre la consolidación de los geomateriales la humedad relativa y el tiempo de exposición (López-Arce et al. 2010, Gomez-Villalba et al. 2011). También se está trabajando en determinar cuál es el método de aplicación más favorable (Zornoza et al. 2011).

Sin embargo, además de evaluar el efecto de los consolidantes sobre la piedra, es importante determinar la estabilidad y el comportamiento de los propios productos disponibles en el mercado ante factores como la humedad relativa y el tiempo, dado que se ha determinado que estas variables influyen en el proceso de carbonatación y, por tanto, pueden tener un efecto diferente según las condiciones ambientales (figura 3).

Mediante la monitorización del proceso de carbonatación, se ha podido establecer que el proceso de transformación cristalina para obtener el carbonato de calcio a partir del consolidante de nanopartículas de hidróxido de calcio es más rápido en condiciones de alta humedad relativa (Gomez Villalba et al. 2011, López-Arce et al. 2011) que cuando las condiciones de humedad son más bajas (Gomez-Villalba et al. 2011).

Es importante enfatizar que dependiendo del método de síntesis, los tratamientos pueden resultar beneficiosos o perjudiciales, debido a que en muchos casos el crecimiento acelerado de las nanopartículas por efecto de las condiciones ambientales locales o el tipo de material en el cual ha sido aplicado, unido al desarrollo de diferentes polimorfos, puede dar lugar a tensiones que acaban por modificar la superficie produciendo daños aún peores.

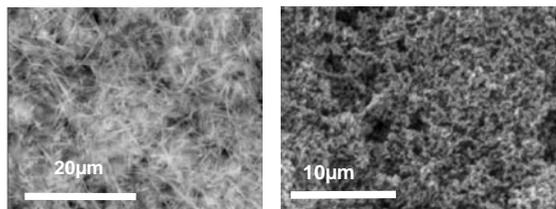


Figura 3. Nanopartículas de hidróxido de calcio expuestas al 75%HR después de 21 días observadas mediante microscopio electrónico de barrido (Nanorestore®, izda., Calosil®, dcha.)

En el caso de rocas silíceas, como granitos y algunos tipos de areniscas, se han empleado nanopartículas de sílice mezcladas con compuestos orgánicos tipo silanos, los cuales mediante procesos de sol-gel polimerizan *in situ* en el interior de la piedra incrementando su cohesión (Kim et al. 2008).

7. Nanopartículas con propiedades hidrofugantes

Otro de los aspectos de interés en conservación de los geomateriales es el de proteger las superficies de la acción hídrica, por lo que se ha profundizado en la utilización de nanopartículas con propiedades hidrofugantes (o hidrorrepelentes). Dentro de este tipo de nanoproductos se han aplicado recubrimientos basados en nanopartículas de sílice y polímeros sobre superficies de mármoles que además de proteger de la acción del agua modifican la rugosidad del material deteriorado (Manoudis et al. 2007).

Sin embargo, no todos los tratamientos con compuestos orgánicos utilizados como hidrófobos han resultado exitosos. La mezcla de productos comerciales orgánicos tipo siloxanos, tales como el Rhodosil o el Porosil con nanopartículas de SiO_2 , Al_2O_3 , SnO_2 y TiO_2 , producen modificaciones en el color y por tanto daños estéticos en la superficie de mármoles (Manoudis et al. 2009).

Recientemente, se han realizado ensayos en morteros de cal y puzolanas agregando nanopartículas de sílice con el fin de evaluar cambios en la capilaridad del material (Stefanidou 2010). La acción de las nanopartículas proporciona una protección superficial, con lo que se consigue mejorar las propiedades hidrofugantes de los materiales (Malaga et al. 2006, Gomez-Villalba et al. 2011).

Para solucionar los problemas mencionados, la empresa española Tecnan ha desarrollado el producto comercial Tecnadis PRS® basado en nanopartículas de óxidos (figura 4). Los fabricantes indican que presenta una alta capacidad de hidrofugación/repelencia al agua y que se puede aplicar sobre sustratos porosos, como piedra natural, ladrillo, teja, hormigón, madera, etc. El tratamiento es superficial y está recomendado en fachadas, superficies verticales o inclinadas.

Presenta la gran ventaja frente a hidrofugantes tradicionales (basados en siloxanos, polisiloxanos o siliconas) que no forma ninguna película o barrera sobre el sustrato, permitiendo así la total transpirabilidad del material a la vez que impide que penetre el agua líquida en su interior (por el efecto de la lluvia, salpicaduras, etc.) evitando problemas de humedades y condensaciones.

Además, no reacciona con el material sobre el que se aplica, no cambia su color original ni su textura. Debido a su composición, las gotas resbalan sobre la superficie con mucha facilidad, arrastrando a su vez el polvo o restos de suciedad que puedan estar presentes sobre la misma, permitiendo tener limpia la superficie durante mucho más tiempo. Es totalmente compatible con cualquier material de construcción, puede ser reaplicable y tiene una durabilidad del efecto protector frente al agua de más de 10 años.

Al igual que los nanoproductos consolidantes, estos materiales deben ser evaluados a largo plazo para determinar su eficacia y estabilidad ante diferentes condiciones ambientales y/o diferencias petrológicas y fisicoquímicas.



Figura 4. Superficie pétreo recubierta con el hidrofugante comercial tecnadis PRS® basado en nanopartículas.

Tabla 1. Principales tipos de nanoproductos, efecto y aplicaciones.

Nanoproductos	Efecto	Aplicación
Hidróxidos de Ca, Mg	Consolidante	Piedra, pinturas, madera, papel, morteros
Hidróxidos de Sr	Eliminación de sales	Lienzos
Hierro magnético (ferrita)	Limpieza de otros productos	Lienzos
Óxido de silicio	Consolidante	Morteros y piedra
Nano-óxidos	Hidrofugante	Piedra natural, ladrillos, madera, hormigón
Óxidos de Mg, Zn, Ti, Pd; Plata	Biocida	Diferentes superficies

6. Nanopartículas y control del biodeterioro

Otro de los problemas más comunes en el deterioro de las superficies de la práctica totalidad de los bienes culturales es el de la acción biológica y bacteriológica. Este tema ha sido abordado mediante la utilización de fotocatalizadores, esto es, sustancias químicas capaces de reaccionar con la luz solar o ultravioleta y que a su vez actúan como germicidas (Gomez-Villalba et al. 2010). Dentro de ellos, la fase anatasa, uno de los polimorfos del óxido de titanio (TiO_2) es uno de los materiales catalíticos más potentes, aunque se están ensayando otros como el óxido de zinc (Beydown 2000), el óxido de magnesio (Gomez-Villalba et al. 2011) o nanopartículas de paladio (Lu et al. 2001).

7. Conclusiones

De acuerdo con lo expuesto en el presente resumen del estado del arte, se plantea aquí el uso de nuevas tecnologías para ser aplicadas en la conservación del patrimonio. Sin embargo, la utilización de estas nanopartículas no puede hacerse sin un estudio previo tanto de su estabilidad como del efecto que tiene sobre los materiales en los cuales se van aplicar. También es necesaria la monitorización de sus efectos ante diferentes factores, mediante la cual se consiga valorar la idoneidad de los tratamientos. De igual manera, debe tenerse especial cuidado en el método de aplicación de los nanoproductos.

Bibliografía recomendada

- Baglioni, P., Giorgi, R. (2006): Soft and hard nanomaterials for restoration and conservation of cultural heritage. *Soft Matter* 2, 293-303.
- Barber, D.J., Freestone, I.C. (1990): An investigation of the origin of the colour of the Lycurgus cup by analytical transmission electron microscopy. *Archaeometry* 32, 33-45.
- Beydown, D., Amal, R., Low, G., Mcewoy, S. (2000): Role of nanoparticles in photocatalysis. *Journal of Nanoparticle Research* 1, 439-458.
- Dei, L., Salvadori, B. (2006): Nanotechnology in cultural heritage conservation: nanometric slaked lime saves architectonic and artistic surfaces from decay. *Journal of Cultural Heritage* 7(2), 110-115.
- Dercz, G., Pająk, L., Prusik, K., Pielaszek, R., Malinowski, J.J., Pudło, W. (2007): Structure Analysis of Nanocrystalline MgO Aerogel Prepared by Sol-Gel Method. *Solid State Phenomena* 130, 203-206.
- Fort, R., García del Cura, M.A., Varas, M.J., Bernabeu, A., Álvarez de Buergo, M., Benavente, D., Vázquez-Calvo, C., Martínez-Martínez, J., Pérez-Monserrat, E. (2008): La petrología: una disciplina básica para el avance en la Investigación y conservación del patrimonio. En: *La investigación sobre Patrimonio Cultural*, C. Saiz y M.A. Rogelio (eds.), Ed. Red Temática del CSIC de Patrimonio Histórico y Cultural, pp 217-239.

- Giorgi, R., Baglioni, M., Berti, D., Baglioni, P. (2010): New Methodologies for the Conservation of Cultural Heritage: Micellar Solutions, Microemulsions, and Hydroxide Nanoparticles. *Accounts of Chemical Research* 43, 695-704.
- Gomez-Villalba, L.S. (2008): Síntesis de óxidos nanoestructurados de gadolinio e ytrio dopados con europio obtenidos mediante el método de spray pirólisis. Tesis doctoral. Universidad Carlos III de Madrid.
- Gómez, L.S., López-Arce, P., Álvarez de Buergo, M., Fort, R. (2009): Calcium Hydroxide Nanoparticles Crystallization On Carbonate Stones: Dynamic Experiments With Heating/Cooling And Peltier Stage Esem. *Acta Microscopica* 18(C), 105-106.
- Gómez-Villalba, L.S., López-Arce, P., Fort, R., Álvarez de Buergo, M. (2010): La aportación de la nanociencia a la conservación de bienes del patrimonio cultural. *Patrimonio Cultural de España* 4, 43-56.
- Gomez-Villalba, L.S., López-Arce, P., Alvarez de Buergo, M., Fort, R. (2011a): Structural stability of a colloidal solution of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanocrystals exposed to high relative humidity conditions. *Applied Physics A* 104(4), 1249-1254.
- Gomez-Villalba, L.S., López-Arce, P., Zornoza, A., Alvarez de Buergo, M., Fort, R. (2011b): 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* 50(2), 59-66.
- Gómez-Villalba, L.S., López-Arce, P., Fort, R., Álvarez de Buergo, M., Zornoza, A. (2011c): Aplicación de nanopartículas a la consolidación del patrimonio pétreo. *La ciencia y el arte* 3, 39-57.
- Gomez-Villalba, L.S., López-Arce, P., Fort, R. (2012a): Nucleation of CaCO_3 polymorphs from a colloidal alcoholic solution of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanocrystals exposed to low humidity conditions *Applied Physics A* 106(1), 213-217.
- Gómez-Villalba, L.S., Delgado, M.L., Ruiz-Navas, E.M. (2012b): High resolution transmission electron microscopy study on the development of nanostructured precipitates in Al-Cu obtained by mechanical alloying. *Materials Chemistry and Physics* 132, 125-130.
- López-Arce, P., Gómez, L.S., Pinho, L., Fernández-Valle, M.E., Álvarez de Buergo, M., Fort, R. (2010): Influence of porosity and relative humidity in the consolidation of dolostone with calcium hydroxide nanoparticles: assessment of consolidation effectiveness with non destructive techniques. *Materials Characterization* 61(2), 168-184.
- López-Arce, P., Gómez-Villalba, L.S., Martínez-Ramírez, S., Álvarez de Buergo, M., Fort, R. (2011): Characterization of calcium hydroxide nanoparticles and calcium carbonate polymorphs: Influence of relative humidity on the carbonation. *Powder Technology* 205(1-3), 263-269.
- Lu, Z., Lui, G., Phillips, H., Hill, J.M., Changj, R. (2001): Palladium Nanoparticle Catalyst Prepared in Poly(Acrylic Acid)-lined Channels of Diblock Copolymer Microspheres. *Nano Letters* 1(12), 683-687.

- Malaga-Starzec, K. et al. (2006): Microscopic and macroscopic characterization of the porosity of marble as a function of temperature and impregnation. *Construction and Building Materials* 20(10), 939-947.
- Manoudis, P., Karapanagiotis, I., Tsakalof, A., Zuburtikudis, I., Kolinkeová, B., Panayiotou, C. (2009): Superhydrophobic films for the protection of outdoor cultural heritage assets. *Appl. Phys. A* 97, 351-360.
- Manoudis, P., Papadopoulou, S., Karapanagiotis, I., Tsakalof, A., Zuburtikudis, I., Panayiotou, C. (2007): Polymer-Silica nanoparticles composite films as protective coatings for stone-based monuments. *Journal of Physics* 61, 1361-1365.
- Milosevic, O., Mancic, L., Rabanal, M.E., Gomez, L.S., Marinkovic, K. (2009): Aerosol route in processing of nanostructured functional materials. *Powder and Particle Journal* 27, 84-106.
- Mosquera, M.J., De los Santos, D.M., Montes, A., Valdéz-Castro, L. (2008): New materials for consolidating stone. *Langmuir* 24, 2772-2778.
- Schaaf, P., Serna, R. Lunney, J.G. Fogarassy, E. (2007): Laser Synthesis and Processing of Advanced Materials. *Applied Surface Science* 254(4), 789.
- Stefanidou, M. (2010): The role of nano-particles to Salt decay of mortars. En: *8th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin*, Patras, Grecia: 205
- Stockman, M. (2011): Nanoplasmonics: The physics behind the applications. *Physics Today* 64, 2.
- Ziegenbald, G. (2008): Colloidal calcium hydroxide: a new material for consolidation and conservation of carbonate stone. En: *11th International congress on deterioration and conservation of stone III*, 1109.
- Zornoza-Indart, A., López-Arce, P., Gómez-Villalba, L.S., Álvarez de Buergo, M., Fort, R. (2011): Consolidación mediante diferentes métodos de aplicación de nanopartículas de Ca(OH)₂ en rocas carbonáticas deterioradas. En: *18th International Meeting on Heritage Conservation*, Granada, 668-671.