

NUEVOS AVANCES EN EL DISEÑO DE NANOMATERIALES PARA LA CONSOLIDACIÓN DEL PATRIMONIO PÉTREO: EVALUACIÓN DE SU EFECTIVIDAD EN LA DOLOMÍA DE LASPRA

A. Sierra-Fernandez^{1,2}, L.S Gomez-Villalba¹, L. Muñoz², M.E. Rabanal² y R. Fort¹

¹Instituto de Geociencias (CSIC, UCM), Calle José Antonio Novais 2, 28040 Madrid,

²Universidad Carlos III de Madridy IAAB, Avda. Universidad 30, 28911 Leganés, Madrid, arsierra@ucm.es; a.sierra@igeo.ucm-csic.es

RESUMEN

Actualmente, el desarrollo de los nanomateriales constituye una importante vía de actuación en la conservación del patrimonio. Estos productos presentan una modificación a escala nanométrica que les confiere una mayor eficacia e idoneidad con el material pétreo a tratar. Hasta el momento, uno de los consolidantes inorgánicos más utilizados son los productos a base de nanopartículas de hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), dada su buena compatibilidad con una gran parte del patrimonio monumental y arquitectónico. Sin embargo, la eficacia y la compatibilidad de dichos nanomateriales sobre sustratos de naturaleza dolomítica es menor, haciéndose necesaria la búsqueda de nuevos materiales nanoestructurados de mayor compatibilidad con este tipo de sustrato pétreo. Para ello, el objetivo principal del presente trabajo ha sido el diseño y desarrollo de un nuevo producto consolidante basado en nanopartículas de hidróxido de magnesio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) obtenidas mediante síntesis por el método hidrotérmico. Asimismo y, con el fin de evaluar el comportamiento de las nanopartículas aplicadas sobre el material pétreo de naturaleza dolomítica, las nanopartículas desarrolladas se aplicaron sobre dolomía de Laspra (Asturias, España). El proceso de consolidación de la dolomía ha sido monitoreado antes y después de la aplicación de las nanopartículas de hidróxido de magnesio a los 31 días de estar expuesta en una atmósfera controlada al 75% de humedad relativa. Los resultados obtenidos hasta el momento muestran el gran potencial de este nanomaterial para la conservación de las rocas carbonáticas.

INTRODUCCIÓN

La piedra constituye el principal representante del patrimonio arquitectónico, estando la caliza y la dolomía entre los materiales más empleados a lo largo de la historia. El deterioro que sufren estos materiales genera una importante pérdida de cohesión interna que hace necesaria la aplicación de productos consolidantes. No obstante, en muchos de los casos estos productos son inadecuados y provocan importantes procesos de deterioro, constituyendo uno de los principales factores de degradación del patrimonio. En este contexto, el desarrollo de los nanomateriales constituye una importante vía de actuación en la conservación del patrimonio cultural. La manipulación de los materiales a escala nanométrica permite el menor trastorno posible a la obra original, mientras que de manera eficiente lucha contra los efectos del tiempo y el medio ambiente. Así, la aplicación de la nanotecnología a la ciencia de la conservación del patrimonio supone un importante avance que puede resolver muchos de los problemas encontrados en las intervenciones tradicionales de consolidación^{1,2}. Uno de los requisitos más importantes para el uso de estos productos en el patrimonio pétreo es la compatibilidad física y química con el sustrato pétreo a tratar. Por esta razón, la presente investigación se basa en el diseño y el estudio de estabilidad de un nuevo producto consolidante, basado en nanopartículas de hidróxido de magnesio (brucita) con el fin de consolidar y proteger los sustratos de carbonato de calcio-magnesio. Además, en nuestro conocimiento es esencial examinar el comportamiento y la estabilidad de las nanopartículas de hidróxido de magnesio desarrolladas, cuando están siendo expuestas a factores como la humedad relativa, el tiempo de exposición y la concentración de CO_2 , antes de ser aplicadas en material a tratar. La razón atiende a que el comportamiento de las nanopartículas en el material está condicionado por varios factores, tales como las diferentes velocidades de crecimiento cristalino y la tendencia a generar polimorfos inestables³. Con este objetivo en mente, las nanopartículas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sintetizadas han sido expuestas en atmósfera

controlada al 75% de humedad relativa (HR) durante 31 días. La caracterización estructural, morfológica y química de las muestras se ha llevado a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Difracción de Rayos X (XRD). Además, la eficacia de las nanopartículas de hidróxido de magnesio como producto consolidante ha sido evaluada en la dolomía Laspra, material pétreo frecuentemente encontrado en el patrimonio histórico cultural en España.

MATERIALES Y MÉTODO

La síntesis y optimización de nanopartículas de hidróxido de magnesio ($Mg(OH)_2$) ha sido llevada a cabo mediante el método hidrotermal a una temperatura de síntesis de $150^\circ C$ y durante un tiempo de reacción de 24 horas⁴. Asimismo, las partículas nanoestructuradas sintetizadas han sido evaluadas comparativamente con un producto comercial a base de hidróxido de magnesio nanoestructurado. Todas las nanopartículas de brucita han sido expuestas en una atmósfera controlada a una humedad relativa del 75%, sin flujo adicional de CO_2 durante 31 días. La caracterización morfológica y química de las nanopartículas de $Mg(OH)_2$ se llevó a cabo mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Para ello, se utilizó el microscopio de barrido Philips XL30/EDS D×4 y el microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM 2100, respectivamente, para estudiar la microestructura de las nanopartículas a un voltaje de aceleración de 200 kV. La distribución y el tamaño medio de las nanoestructuras obtenidas fueron determinados a partir de las imágenes de TEM, utilizando el software MicrographTM Digital (DM, Gatan Inc.).

El material pétreo utilizado para evaluar el efecto consolidante de las nanopartículas de $Mg(OH)_2$ corresponde a probetas cúbicas de dolomía de Laspra (Asturias, España), material ampliamente utilizado en el patrimonio construido, principalmente en el norte de la península⁵. Este tipo de roca está compuesta principalmente de dolomita (90%) ($MgCa(CO_3)_2$) y es especialmente susceptible a los agentes de deterioro debido a su alta porosidad abierta (alrededor de 30%) con abundantes poros de pequeño tamaño (0.2 μm). En la matriz microcristalina de la dolomía también se detectan pequeños fragmentos de bioclastos, correspondientes a restos fósiles de moluscos y foraminíferos. Además, también se encuentran algunos granos de cuarzo ocasionales. Desde el punto de vista de la porosidad, Laspra es una piedra microporosa que presenta una porosidad móldica producida por efecto del material bioclástico presente.

Para el tratamiento de consolidación, las nanopartículas de hidróxido de magnesio se dispersaron en etanol en una concentración de 5,0g/l y, posteriormente fueron aplicadas mediante impregnación a pincel sobre la superficie del material pétreo limpio y seco. Estas probetas se trataron en una cámara climática a $20^\circ C$ y 75% RH durante 31 días. La caracterización de la piedra antes y después del tratamiento se ha realizado mediante microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM), para determinar la interacción entre el producto consolidante y el sustrato pétreo. Este estudio se llevó a cabo utilizando el microscopio FEI QUANTA 200 equipado con el detector EDS (Inca-Link).

RESULTADOS

El producto consolidante debe presentar unas propiedades físicas y químicas específicas que garanticen los mejores resultados. Un tamaño de partícula óptimo es una de las propiedades más importantes para asegurar la correcta penetración y actuación del producto consolidante en el material pétreo⁶. La Figura 1 muestra el estudio de las nanopartículas de $Mg(OH)_2$, llevado a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM), antes y después de 31 días de exposición a 75% HR. La identificación de las fases del producto consolidante después de estar expuesto a 75% de humedad relativa durante 31 días ha sido previamente confirmada mediante difracción de rayos X (XRD)⁶. Estos estudios determinaron la presencia de la fase magnesita ($MgCO_3$) asociada con la hidromagnesita ($Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4(H_2O)$) en el nanomaterial después de estar expuesto 31 días a 75%RH. La Figura 1a y 1b muestran las imágenes de SEM y TEM, respectivamente, obtenidas de las nanopartículas de hidróxido de magnesio sintetizadas mediante el método hidrotermal. El hidróxido de magnesio se dispone en plaquetas de hábito hexagonal y forma regular, con un tamaño de partícula de $\sim 160 \pm 40$ nm y un espesor de ~ 18 nm. Sin embargo, el producto carbonatado (Figura 1b) mostró importantes modificaciones respecto al estado inicial, en cuanto a su morfología, el grado de agregación y el tamaño de partícula. De esta forma, después de 31 días al 75% de humedad relativa, se constata la formación de cristales fibrosos, con formas alargadas y tamaño de partícula de $\sim 240 \pm 30$ nm y un espesor de ~ 20 nm. Por otro lado, la solución comercial de nanopartículas de brucita antes y después de ser expuesta a 75% de humedad relativa durante 31 días (Figura 1c y 1d respectivamente), presenta

diferencias relevantes respecto a las obtenidas mediante el método hidrotermal. Mientras que la solución comercial inicial está constituida por partículas irregulares ($\sim 290 \pm 30$ nm) con hábito hexagonal y espesor de ~ 32 nm, después del proceso de carbonatación se modifica su morfología. Las partículas tienden a desarrollar formas alargadas que indican un crecimiento cristalino preferencial, con alto grado de aglomeración y con un incremento en el tamaño de partícula hasta $\sim 340 \pm 30$ nm. El estudio comparativo de ambos tipos de muestras de brucita ha permitido confirmar que las nanopartículas de $Mg(OH)_2$ obtenidas mediante el método hidrotermal son más eficaces como producto consolidante, con un tamaño de partícula más adecuado, antes y después de su exposición al 75% de HR, de acuerdo al tamaño de poro de la dolomía Laspra, tal y como se describe a continuación.

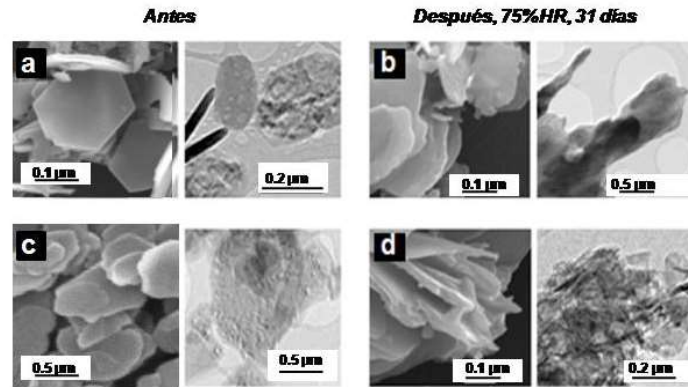


Figura 1. Imágenes SEM y TEM de los dos tipos de nanopartículas de $Mg(OH)_2$ utilizadas (a) y (b) corresponden a las nanopartículas obtenidas mediante síntesis hidrotermal, antes y después de estar expuestas al 75%HR durante 31 días, respectivamente; (c) y (d) corresponden al producto comercial, antes y después de 31 días de exposición a 75%HR, respectivamente.

Las superficies de dolomía tratadas y no tratadas han sido examinadas por microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM) con el fin de evaluar las variaciones morfológicas que se derivan del tratamiento consolidante. Las Figuras 2a y 2b muestran las imágenes de ESEM obtenidas en la superficie de la dolomía de Laspra tratada y no tratada con el $Mg(OH)_2$ nanoestructurado comercial, respectivamente. Este examen mostró que el tratamiento dio lugar a la precipitación de las nanopartículas de hidróxido de magnesio sobre las superficies porosas y los límites de grano de las probetas de dolomía. Este hidróxido de magnesio nanoestructurado se convirtió gradualmente a carbonato de magnesio a través del proceso de carbonatación. Por esta razón, ciertas diferencias en la superficie de la dolomía pueden ser observadas en el perfil de rugosidad. Después del tratamiento consolidante con nanopartículas de hidróxido de magnesio, el aspecto de la superficie de la dolomía Laspra cambió ligeramente debido al relleno parcial de los poros por el producto consolidante. Es posible ver el nanomaterial relleno los poros más a menudo parcialmente. De esta forma, las imágenes de ESEM indicaron que el producto consolidante no modificó la microestructura de la piedra. Además, los espectros EDX obtenidos para la muestra no tratada detectaron calcio (Ca) y magnesio (Mg) como elementos predominantes, evidencia de la naturaleza dolomítica de la piedra ($MgCa(CO_3)_2$) (Figura 2c). En contraste, el espectro EDX obtenido de la piedra tratada indicó un incremento en el contenido de Mg respecto al Ca debido a la actuación del nanomaterial en la superficie (Figura 2d).

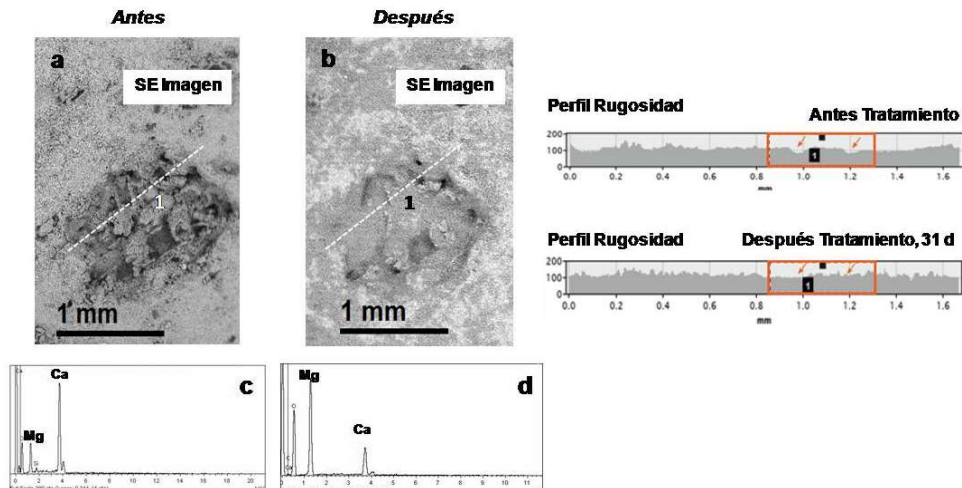


Figura 2(a) y (b). Imágenes de ESEM y perfil de rugosidad obtenido de la superficie de la dolomía de Laspra antes y después de ser tratada con el $Mg(OH)_2$ (5,0 g/l) . Nótese el relleno parcial de los poros por efecto del consolidante, y la modificación en el perfil de rugosidad como resultado del tratamiento; (c) y (d) espectros EDX obtenidos para la superficie sin tratar y tratada (después de 31 días de exposición al 75%RH) mostrando diferencias en la relación Mg/Ca como resultado de la aplicación de las nanopartículas.

CONCLUSIONES

Los resultados indican que el consolidante desarrollado basado en nanopartículas de hidróxido de magnesio presenta importantes propiedades físico-químicas, como un tamaño de partícula adecuado antes y después de la carbonatación (120-260 nm) para su uso en patrimonio pétreo dolomítico. Además, este nanomaterial mostró una alta reactividad con un proceso de carbonatación rápido en condiciones de alta humedad relativa (75%RH). Después del tratamiento consolidante con nanopartículas de hidróxido de magnesio comercial, la superficie de dolomía cambió ligeramente, detectándose el suavizado de la superficie debido a la carbonatación del producto consolidante. No obstante, los resultados obtenidos mediante ESEM indicaron que el producto consolidante actuó manteniendo el espaciado de poro general. De esta forma, el empleo de nanopartículas de hidróxido de magnesio como producto consolidante del patrimonio pétreo dolomítico constituye una importante solución al deterioro del patrimonio con propiedades físico-químicas mejoradas de gran afinidad con la piedra natural.

Agradecimientos: A los programas Geomateriales 2 (S2013/MIT-2914) y MultimatChallenge (S2013/MIT-2862). El agradecimiento se extiende al Centro Nacional de Microscopía Electrónica y al Museo de Ciencias Naturales (CSIC).

¹D.Chelazzi, G. Poggi, Y. Jaidar, N. Tocaffondi, R. Giorgi, P. Baglioni, *J Colloid Interface Sci.* **2013**, *39*, 42-49.

²L.S. Gomez-Villalba, P. López-Arce, A.Zornoza-Indart, M. Álvarez de Buergo, R. Fort, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, **2011**, *50*, 59-66.

³L.S. Gomez-Villalba, P.López-Arce, M. Alvarez de Buergo, R. Fort, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 4844-4852.

⁴A. Sierra-Fernández, L.S. Gomez-Villalba, O. Milosevic, R. Fort, R., *Ceram Int.* **2014**, *40*, 12285-12292.

⁵R.M. Eibert, R.M. Marcos, **1983**. *Las piedras de la catedral de Oviedo y su deterioración*. Oviedo: Colegio Oficial de Aparejadores y Arquitectos técnicos de Asturias.

⁶A. Sierra-Fernández, L.S. Gomez-Villalba, M.E. Rabanal, R. Fort, in “*Science, Technology and Cultural Heritage*”, CRC Press, **2014**; pp.139-144.