



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

Trabajo Final de Máster

Aplicación de nanomateriales en la conservación de
piezas arqueológicas

MÁSTER EN INGENIERÍA, PROCESADO Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

Julio 2019

Convocatoria de defensa: septiembre de 2019

Autora: Ester Braco Alborch

Director: Emilio Rayón Encinas

Codirectora: Trinidad Pasíes Oviedo



Departamento de
Ingeniería Mecánica
y de Materiales



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

Aplicación de nanomateriales en la conservación de piezas arqueológicas



MÁSTER EN INGENIERÍA, PROCESADO Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

Autora: Ester Braco Alborch

Graduada en Ingeniería del Diseño Industrial y del Producto

Director: Emilio Rayón Encinas

Docente en Departamento Ing. Mecánica y Materiales

Codirectora: Trinidad Pasés Oviedo

Conservadora del Museo de Prehistoria de Valencia



Departamento de
Ingeniería Mecánica
y de Materiales

RESUMEN

En este TFM se realiza un estudio sobre los diferentes tipos de sustancias utilizadas en las tareas de consolidación de piezas arqueológicas y de Patrimonio histórico, concretamente en casos reales donde se han utilizado nanomateriales. Por otro lado, durante este TFG se ha realizado un trabajo experimental en colaboración con el Museo Arqueológico de Valencia y el Instituto de Tecnología de Materiales de la UPV. El trabajo ha consistido en probar un producto comercial acuoso basado en nanopartículas de sílice sobre piezas de arcilla y cerámica de la Edad de Bronce e Ibérica, respectivamente. La investigación se centró en comparar los resultados de consolidación conseguida utilizando silicato de etilo que contiene disolventes volátiles, con aquellos obtenidos con consolidantes de base acuosa y por lo tanto, a priori más inocuas, como el caso del comercial Nano Estel. Mediante diferentes técnicas de caracterización de materiales se evaluó y comparó los resultados conseguidos durante el proceso de consolidación. Como valor añadido a este TFM se ha llevado a cabo una visita a los laboratorios del Museo de Prehistoria de Valencia para realizar una revista a Trinidad Pasíes Oviedo, responsable de los laboratorios de conservación. Como resultado de esta entrevista se ha generado un documento audiovisual que acompañará al documento escrito del TFM.

Palabras clave: TFM, nanopartículas, conservación, restauración, patrimonio, ciencia de materiales.

ABSTRACT

The aim of this project is to carry out a study on the different types of substances that are used in the tasks of the consolidation of archaeological pieces and historical heritage, specifically in real cases where nanomaterials have been used. On the other hand, during this TFM an experimental work has been carried out in collaboration with the Archaeological Museum of Valencia and the Materials Technology Institute of the UPV. The work consisted of a commercial product based on silica nanoparticles on pieces of clay and ceramics from the Bronze Age and Iberian, respectively. The research has focused on the results of the results. Through different material characterization techniques, the results obtained during the consolidation process are evaluated and compared. As an added value to this TFM has carried out a visit to the laboratories of the Museum of Prehistory of Valencia to make a magazine to Trinity Pases Oviedo, responsible for conservation laboratories. As a result of this interview, an audiovisual document that will accompany the written document of the TFM has been generated.

Keywords: TFM, nanoparticles, conservation, restoration, heritage, materials science.

RESUM

L'objectiu d'aquest TFM és realitzar un estudi sobre els diferents tipus de substàncies utilitzades en les tasques de consolidació de peces arqueològiques i de Patrimoni històric, concretament en casos reals on s'han utilitzat nanomaterials. D'altra banda, durant aquest TFM s'ha fet un treball experimental en col•laboració amb el Museu Arqueològic de València i l'Institut de Tecnologia de Materials de la UPV. El treball ha consistit a provar un producte comercial aquós basat en nanopartícules de sílice sobre peces d'argila i ceràmica de l'Edat de Bronze i Ibèrica, respectivament. La investigació es va centrar en comparar els resultats de consolidació aconseguida utilitzant dissolvents tòxics amb els de suspensions innòcues. Mitjançant diferents tècniques de caracterització de materials es va avaluar i va comparar els resultats aconseguits durant el procés de consolidació. Com a valor afegit a aquest TFM, s'ha dut a terme una visita als laboratoris del Museu de Prehistòria de València per a realitzar una revista a Trinidad Pasías Oviedo, responsable dels laboratoris de conservació. Com a resultat d'aquesta entrevista s'ha generat un document audiovisual que acompanyarà al document escrit del TFM.

Paraules clau: TFM, nanopartícules, conservació, restauració, patrimoni, ciència de materials.

ÍNDICE

1.- INTRODUCCIÓN	1
2.- ALCANCE Y OBJETIVOS	5
3.- EXPERIMENTAL	7
3.1. Técnicas de preparación y caracterización	7
3.1.1. Cortadora de hilo diamantado	7
3.1.2. Lupa estereoscópica	7
3.1.3. Microscopía de barrido electrónico	8
3.1.4. Microscopía de transmisión electrónica	10
3.1.4. Difracción de rayos X con control de temperatura in situ	11
3.1.5. Nanoindentación	12
3.1.6. Colorimetría	12
3.1.7. Espectroscopía por infrarrojos FT-IR	13
3.2. Materiales	14
3.2.1. Material Arqueológico	14
3.2.2. Sustancias y procedimientos consolidantes	15
4.- RESULTADOS	18
4.1. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL DE PARTIDA	18
4.1.1. Análisis morfológico de las nanopartículas de Nano Estel	18
4.1.2. Análisis químico elemental del material arqueológico (MA)	19
4.1.3. Análisis cristalográfico del MA	22
4.1.4. Microestructura por estereolupa.	25
4.2. ANÁLISIS DEL MATERIAL TRATADO	27
4.2.1. Caracterización visual (estéreo-microscopía)	27
4.2.1. Caracterización microestructural	30
4.2.2. Caracterización nanomecánica	33
4.2.3. Caracterización composicional del material tratado	35
4.2.3. Caracterización colorimétrica	37

5.- CONCLUSIONES	39
6.- TRANSCRIPCIÓN DE LA ENTREVISTA EN MUSEO DE PREHISTORIA DE VALENCIA	40
7.- ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO	44
ANEXO 1	45
Hoja de Características del producto NanoEstel	45
ANEXO 2	55
Estudio de revisión bibliográfica en cuando a materiales tratados	55
A2.1. Conservación de papel	55
A2.2. Conservación de piedras	56
A.2.3. Conservación de cerámicas	57
A.2.4. Conservación de madera	58
A.2.5. Conservación de pinturas	59
A.2.6. Conservación restos humanos	59
A.2.7. Artículos sobre problemas en la consolidación	60
ANEXO 3	61
Estudio del arte sobre materiales y nanomateriales utilizados en la consolidación de piezas arqueológicas	61
A.3.1. Consolidantes a base de nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$	61
A.3.2. Productos a base de nanopartículas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$	62
A.3.3. Productos a base de nanopartículas de $\text{Ba}(\text{OH})_2$	63
A.3.4. Productos a base de nanopartículas de $\text{Sr}(\text{OH})_2$	64
A.3.5. Productos a base de nanopartículas de SiO_2	64
A.3.7. Productos a base de nanopartículas de Calcio	65
A.3.8. Productos a base de nanopartículas de Hidroxiapatita	66
A.3.9. Nanomateriales de polímeros híbridos a base de silicio.	67
A.3.10. Consolidantes de sílice modificados en partículas (PMC) para los materiales de piedra	68
A.3.11. Nanocompuestos de oxalato de calcio y sílice aplicados a sustratos y morteros calcáreos.	68
BIBLIOGRAFÍA Y REFERENCIAS	68

1.- INTRODUCCIÓN

Los conservadores/restauradores arqueológicos y del Patrimonio, están en constante búsqueda de nuevos materiales y procedimientos para mejorar el estado de conservación de piezas arqueológicas. Estas tareas de conservación se pueden clasificar en; (1) trabajos de restauración y (2) trabajos de consolidación. La restauración engloba todos aquellos procedimientos dirigidos a recomponer o reintegrar la pieza. En este caso, se suelen realizar trabajos de limpieza, reconstrucción o reintegración.

Por otro lado, las tareas de consolidación están dirigidas a mejorar la estabilidad química o estructural de los materiales, bien porque presentan una extrema fragilidad debido a su antigüedad, o bien porque presenten fenómenos de degradación activa como corrosión. En ambos casos, el objetivo es devolver la consistencia perdida, tanto en las pastas disgregadas o agrietadas como en los revestimientos, lo que en el ámbito ingenieril se definiría como un proceso para reforzar las propiedades mecánico-resistentes del material.

El tratamiento de consolidación comporta un cambio físico-químico en el original, por lo que no debe de realizarse de forma indiscriminada. El criterio y decisión final sobre el tratamiento a realizar se determina en función del estado de la pieza y del impacto irreversible que se provoque con el mismo. Un principio fundamental es el de mínima actuación posible, evitando con el tratamiento cualquier cambio de aspecto (color y brillo). Además, en cualquier intervención se procurará que el tratamiento, sea lo más reversible posible. De este modo, si en un futuro se conoce un procedimiento mejorado, o bien el criterio de intervención ha evolucionado, podrá llevarse a la pieza a un estado lo más original posible.



Figura 1. Buena capacidad de penetración, elasticidad, permeabilidad, inocuo y reversible son características deseadas en una sustancia consolidante.

El tratamiento de consolidación de una pieza suele ir acompañado de la aplicación de una sustancia a la que llamaremos consolidante. Las sustancias consolidantes deben de presentar una buena capacidad de penetración y cierta plasticidad para no conferir excesiva dureza (fragilidad) al material original. Como se comentó anteriormente, la aplicación de la sustancia no generará cambios apreciables de color y brillo, podrá eliminarse sin afectar a la pieza para conservar el principio de reversibilidad o retractilidad antes comentado y finalmente, la sustancia será lo más inocua y segura posible, tanto durante su manipulación, como en su destino final.

En cuanto a la metodología para aplicar el producto consolidante, las más habituales son:

- *Impregnación a pincel*. Esta técnica es adecuada en piezas de cerámica con pintura. Permite aplicar la sustancia de manera superficial y delicadamente sin producir arrastre o levantamiento de la capa pictórica, que suele ser películas delgadas de pigmentos a base de óxidos y otros materiales utilizados en la época.

- *Inyección*. Utilizando una jeringa para inyectar el líquido consolidante, se consigue alcanzar zonas de difícil acceso y/o de pequeña superficie como podrían ser fisuras, grietas y poros.

- *Pulverización*. Mediante un aerógrafo se proyecta el líquido consolidante sobre la superficie del material. Permite tratar piezas de dimensiones moderadas.

- *Inmersión*. Este método es adecuado para el tratamiento de toda las superficie de pequeños fragmentos, consiguiendo una buena homogeneidad.

- *Inmersión y vacío*. Las piezas se sumergen en el líquido consolidante dentro de una campana a la que se le hace vacío. Este procedimiento ayuda al líquido a penetrar en el material, siempre y cuando exista porosidad o permeabilidad entre material y consolidante.



Figura 2. Técnicas para aplicar el consolidante a la pieza arqueológica

Los consolidantes más utilizados en los últimos años, suelen contener sustancias volátiles que pueden ser tóxicas y peligrosas durante su manipulación. A modo de resumen, en un 'botiquín' de un laboratorio dedicado a la restauración y conservación de material arqueológico se puede encontrar:

- Resinas acrílicas. Por el nombre comercial tenemos la Paraloid B72 que se disuelve en acetonas, silenos, tolueno, acetato de etilo, el Acril AC33 y Microemulsiones (Acril ME) que se emulsionan en agua. Este tipo de resinas suelen utilizarse en tareas de pegado y como consolidante. Las ventajas de estos productos son útiles en muchos tipos de materiales y refuerzan sin alterar el color de la pieza. El Paraloid en concreto, se utiliza en 2% al 10% para consolidar mucho tipo de materiales como pinturas, lienzo, madera, cerámicas.

- Resinas polivinílicas. Las comerciales más utilizadas son la K-60 y la Mowital B60HH. Se utilizan como adhesivo. La ventaja es que no se requiere acetona, se utiliza etanol y esto hace más cómodo su manipulación.
- Resinas silicónicas. Destacan el Acril-silicónicas (Acrisil) y el Silicato de etilo (Estel 1000). Se suelen utilizar en tareas de consolidación. Como desventaja, presentan sustancias volátiles agresivas y tóxicas, lo que obliga a trabajar en campana especiales de extracción, no siempre viable por las dimensiones o características de la pieza. En cuanto al Silicato de etilo (Estel 1000), es uno de los productos que se van a utilizar en este trabajo.
- Elastómeros fluorados. Akeogard y Fluoline. Existen dos gamas, como consolidante y adhesivo. Es otro tipo de resina que utilizado como adhesivo tiene la ventaja de secado muy rápido.

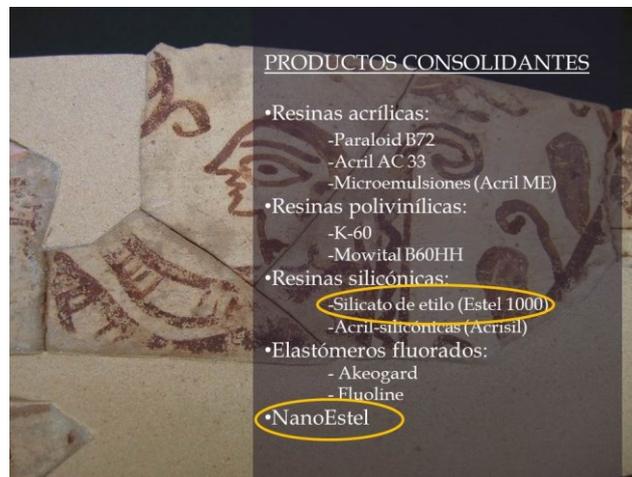


Figura 3. Esquema de algunos productos comerciales normalmente utilizados en los trabajos de restauración y conservación de piezas arqueológicas.

Las sustancias descritas son derivadas del petróleo y suelen contener disolventes volátiles que pueden ser tóxicos y peligrosos durante su manipulación o incluso, agresivos con los materiales que sirven para contener la pieza en el museo o en salvaguarda. Además, son productos que con el tiempo pueden degradarse. Como medida de seguridad, se aconseja utilizar estos productos en campanas extractoras especialmente equipadas para el tipo de volátiles generados. Sin embargo, estos sistemas no son útiles cuando se tratan piezas de dimensiones moderadas o en trabajos de campo donde no siempre se dispone de este equipamiento. Por las razones de estabilidad, seguridad e inocuidad comentadas, se siguen desarrollando nuevos productos más estables e inoocuos. De entre estos nuevos productos, cabe

destacar el NanoEstel de la empresa italiana CTS. Este producto se describe dentro de la clasificación de consolidantes anteriormente listada, como:

- Suspensiones acuosas de nanopartículas. Bajo el nombre comercial de NanoEstel se suministran suspensiones acuosas con partículas de sílice de tamaño nanométrico. En los últimos años, se están haciendo pruebas sobre mortero, piedra, arcilla y cerámica. Esta es otra sustancia objeto de estudio en este trabajo.

Dado que estos productos han sido recientemente lanzados al mercado, aún no se dispone de mucha experiencia previa en cuanto a su eficacia para diferentes materiales tratados, así como de investigaciones rigurosas que demuestren objetiva y cuantitativamente todos los aspectos relacionados con la calidad de consolidación obtenida.

2.- ALCANCE Y OBJETIVOS

En este TFM se pretende realizar por una parte, un profundo y completo estudio sobre la bibliografía dedicada a tratamientos de consolidación de material arqueológico y del Patrimonio en general, dedicando especial atención a experiencias con sustancias consolidantes sobre diferentes materiales de soporte. De entre todas estas sustancias, se hará hincapié en el silicato de etilo, dado que es la más utilizada para consolidar piezas de arcilla y cerámica. También se centrará el estudio en suspensiones acuosas con contenido de nanopartículas, que son las sustancias novedosas que pueden suponer una alternativa a los tóxicas anteriormente descritas. El estudio se espera realizar mediante búsqueda en base de datos especializada así como mediante una visita al Museo de Prehistoria de Valencia. En esta visita se espera poder entrevistar a la restauradora en jefe la Dra. Trinidad Pasíes Oviedo. Se espera poder obtener un vídeo documento que sirva como registro para la posteridad.

Como valor añadido, se espera realizar un pequeño trabajo experimental que sirva para coger experiencia y destreza en diferentes técnicas de análisis que se suelen utilizar en un estudio científico para cuantificar el grado de consolidación en una pieza arqueológica. Para este fin, se espera utilizar equipamiento disponible en el Instituto

de Tecnología de Materiales de la UPV así como otros instrumentos y herramientas de servicios centrales de la UPV.

El trabajo se centrará en la comparación sobre los efectos consolidantes de un producto comercial con cierta toxicidad (silicato de etilo) con otro más novedoso e inocuo como son las suspensiones acuosas de partículas de nanosílice. Para este caso se utilizará el consolidante NanoEstel de CTS. El tratamiento se realizará in situ en el laboratorio del Museo de Prehistoria de Valencia sobre piezas arcillosas de la Edad de Bronce y sobre piezas cerámicas de la época íbera.

De este modo, los objetivos parciales de este trabajo se resumen en:

1. Estudio bibliográfico mediante consulta de base de datos especializadas sobre problemas de consolidación, productos y técnicas consolidantes.
2. Visita al Museo de Prehistoria de Valencia con el fin de :
 - a. Realizar entrevista a la Dra. Trinidad Pasés Ovieado
 - b. Realizar el tratamiento de las muestras
3. Análisis de los datos obtenidos para crear un documento que sirva de Estado de Arte y otro que sea la entrevista video registrada.
4. Preparar las muestras y analizarlas mediante diferentes técnicas de análisis
5. Resumir unas conclusiones sobre el estudio experimental

3.- EXPERIMENTAL

3.1. Técnicas de preparación y caracterización

3.1.1. Cortadora de hilo diamantado

Se utiliza una cortadora mediante vaivén de hilo adiamantado de la casa Well con el fin de extraer pequeñas muestras de las muestras cerámicas íberas. Los cortes se realizaron a velocidad lenta para evitar el uso de lubricantes que pudieran contaminar las muestras. La Figura 4 muestra una fotografía de la cortadora de hilo utilizada disponible en los espacios del Instituto de Tecnología de Materiales (ITM) de la UPV.

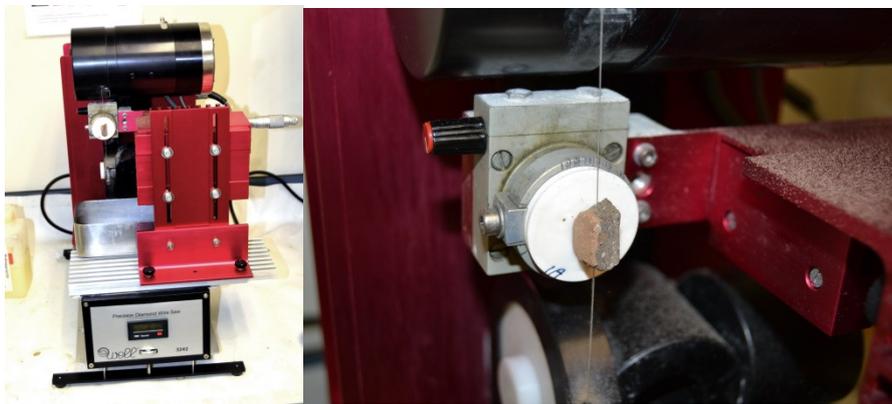


Figura 4. Cortadora de hilo diamantado Well utilizada para realizar cortes delicados y finos de las muestras cerámicas y arcillosas.

3.1.2. Lupa estereoscópica

Para el análisis microscópico se ha utilizado una lupa estéreoscópica Leica MZ mediante luz reflejada. Con esta técnica se han capturado imágenes con el fin de registrar el estado de la superficie de los materiales antes y después de ser tratados. Porosidad, estratigrafía, microestructura así como la capa de material consolidante, han sido estudiadas con esta técnica. La Figura 5 muestra una fotografía de la lupa estereoscópica disponible en los espacios del Instituto de Tecnología de Materiales (ITM) y en el Servicio de Microscopía de la UPV.



Figura 5. Lupa estereoscópica utilizada para observar la superficie de las muestras. Leica MZ APO

Para la observación microscópica no ha sido necesaria una preparación determinada de las muestras, utilizando fragmentos de las piezas sin valor museístico.

3.1.3. Microscopía de barrido electrónico

La microestructura así como el material sólido del consolidante nanométrico en el seno del material tratado, fue analizado mediante microscopía electrónica de barrido de efecto campo (FESEM). Se utilizó un FESEM Zeiss Ultra 55 de Zeiss Oxford Instruments, disponible en el Servicio de Microscopía de la UPV. Las imágenes se tomaron mediante electrones secundarios (SE) y electrones retrodispersados (EsB). El análisis elemental de la composición de las arcillas y cerámica se adquirió utilizando un detector de Detector de energía dispersiva de Rayos X, (EDS). La siguiente Figura muestra fotografías de la autora de este trabajo manejando un microscopio FESEM en el que se registraron las nanopartículas en el interior del material



Figura 6. La autora del trabajo utilizando el Microscopio de Barrido Electrónico de Efecto Campo (FESEM), Zeiss Ultra 55 utilizado para la observación microestructural y análisis elemental. Servicio de microscopía de la UPV.

En este caso, las muestras fueron previamente metalizadas con platino mediante el sistema de PVD-sputtering coating BAL-TEC SCD 005, de Leica Microsystems (Figura 7 y 8). La metalización de una muestra se ha realizado siguiendo la secuencia; Selección de las muestras que van a utilizarse teniendo en cuenta que tengan una altura similar entre ellas y una superficie lisa para poder hacer un buen análisis. A continuación y con ayuda de pinzas para no contaminar la muestra, se colocan la muestras sobre el porta muestras. La muestra se pega mediante cinta de carbono conductora y finalmente, se utiliza cemento conductor para hacer un puente entre la base y la superficie.



Figura 7. La autora esperando a que el metalizador de platino por Sputtering alcance el nivel de vacío necesario para iniciar la deposición en frío de la película de platino.



Figura 8. Fotografía de las muestras colocadas en el porta del FESEM pasando a la etapa de metalizado mediante glow discharge.

3.1.4. Microscopía de transmisión electrónica

Se utilizó un microscopio de transmisión electrónica Philips 100kV del Servicio de Microscopía de la UPV con el fin de determinar el tamaño de partículas sólidas de la suspensión NanoEstel. Para realizar este ensayo, la suspensión fue diluida al 1:1 en agua destilada. Previo a la deposición en la rejilla portamuestras, la dilución se sonicó durante 5 minutos para asegurar una buena dispersión de las partículas.



Figura 9. Microscopio Electrónico de Transmisión Philips 100kV disponible en el Servicio de Microscopía de la UPV.

3.1.4. Difracción de rayos X con control de temperatura in situ

Con el fin de conocer la composición química-estequiométrica de las muestras y su nivel de posible cocido cerámico, se utilizó un difractómetro X'Pert (Figura 10), perteneciente al Instituto de Tecnología Química, ITQ, con captura de difractogramas cada 100 grados de calentamiento. Se adquieren los espectros desde temperatura ambiente hasta los 1000C.



Figura 10. Equipo de DRX con control de temperatura del Instituto de Tecnología Química (ITQ-UPV), utilizado para analizar la composición y grado de cocción de las piezas cerámicas y arcillosas.

3.1.5. Nanoindentación

La técnica de nanoindentación permite obtener entre otros parámetros mecánicos, la dureza y módulo elástico de pequeños volúmenes de material. Para este estudio se utilizó un nanoindentador G-200 de Agilent Nanotech, Figura 11 (anteriormente MTS Co). Los ensayos se realizaron sobre pequeños fragmentos de piezas sin valor museístico, antes y después del tratamiento. Se utilizó una punta Berkovich y el método Continuous Stiffness Measurement que permite analizar el perfil de dureza y módulo desde la superficie del material hasta 2 micras en profundidad.



Figura 11. Nanoindentador G-200 del Instituto de Tecnología de Materiales, utilizado para determinar la dureza y módulo superficial de las piezas arqueológicas.

3.1.6. Colorimetría

Los materiales pueden cambiar su color y brillo cuando son tratados con algún producto consolidante. Con el fin de cuantificar este posible cambio, las piezas fueron

analizadas antes y después del tratamiento con un colorímetro portátil JZ-650. El colorímetro se calibró previamente en una muestra patrón de color negra y otra blanca. La posible variación de color de las piezas por efecto del tratamiento se analizó en el espacio de color CieLab. La diferencia de coloración (ΔE) inducida por el tratamiento en comparación con la muestra no tratada, se determinó según la ecuación :

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad \text{Eq. 1}$$

Siendo, L (*brillo*), a^* (nivel rojo-verde) and b^* (amarillo-azul). Para asegurar que la posible variación de color era únicamente debida al efecto del tratamiento, se generaron patrones mediante acetato para asegurar que la medida siempre se realizaba en la misma zona, Figura 12. De este modo, se evita que la posible variación se debida a heterogeneidades de las piezas.

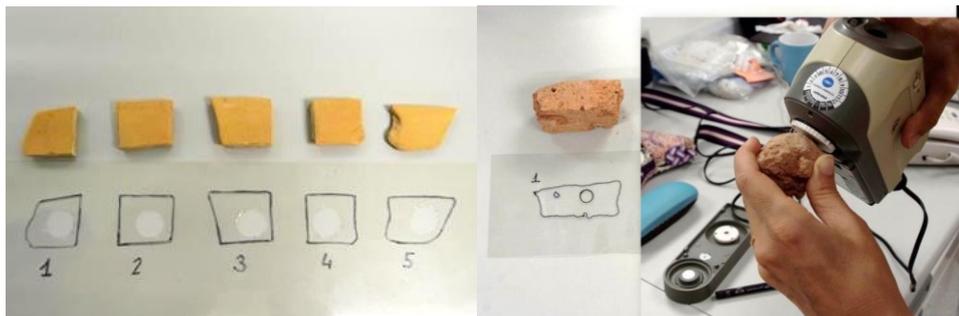


Figura 13. Piezas de cerámica Íbera (izquierda) y de la Edad de Bronce (derecha), sobre el acetato que sirvió de máscara para analizar y cuantificar el color y brillo del material, antes y después del tratamiento.

3.1.7. Espectroscopía por infrarrojos FT-IR

Se utilizó un espectrofotómetro de IR por FTIR de Perkin Elmer modelo Spectrum en modo Reflexión Difusa. Para este ensayo se obtuvo el material mediante rascado fino de la superficie de las piezas antes y después de ser tratadas. Los espectros se registraron en el rango 400 a 4000cm^{-1} con una resolución de paso de 10cm^{-1} . También se probó ensayos mediante espectroscopía Raman, pero debido a que no se obtuvieron buenos resultados por ser el silicio el material predominante (genera luminiscencia Raman), se descartó tratar este ensayo en este estudio.

3.2. Materiales

3.2.1. Material Arqueológico

El material arqueológico se obtiene de piezas inconexas sin valor museístico pero extraídas en el mismo conjunto que el resto de piezas expuestas en el Museo. Se intenta que sean de menor tamaño posible y siempre son enumeradas, clasificadas y fotografiadas.

Las piezas de interés son de material arcilloso encontrado en la Lloma de Betxí, en la ciudad de Paterna, provincia de Valencia. En esta excavación aparecieron 28 piezas en forma de pequeños fragmentos. La siguiente Figura 13 muestra una fotografía de las piezas arqueológicas en el Museo.



Figura 13. Fotografías de las piezas de telar de la Edad de Bronce en el Museo de Prehistoria de Valencia. Se analizaron pequeños fragmentos inconexos. La división corresponde a 1cm.

Se cree que estas piezas pudieran ser pesas de un antiguo pelar por su geometría y los pequeños agujeros practicados en las mismas. La datación coincide con la existencia de una importante industria textil en esa zona. Además, las piezas pesan alrededor de entre 1800 y 2000 gramos. De este hallazgo también se encontraron fragmentos inconexos que se utilizaron para el estudio, como los mostrados en Figura 14.

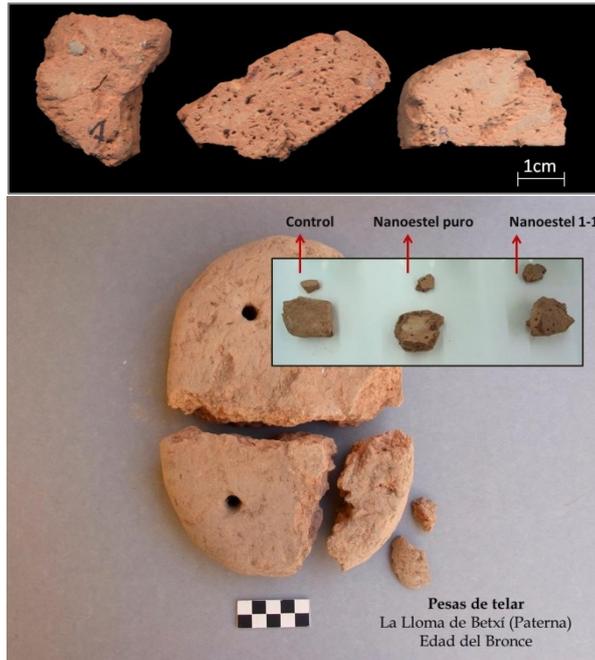


Figura 14. Ejemplo de fragmentos utilizados para el estudio.

Por otro lado, también se analizaron pequeños fragmentos cerámicos de la Época Íbera encontrados en un conjunto de vasijas en Torre d'Ónda en Castellón, Figura 15. Del mismo modo, se trataron y analizaron pequeños fragmentos inconexos y sin valor museístico.



Figura 15. Fragmentos de piezas cerámicas analizados en este trabajo.

3.2.2. Sustancias y procedimientos consolidantes

Se utilizó una suspensión comercial denominada NanoEstel (CTS, Italia). NanoEstel es una suspensión acuosa de nanopartículas de SiO_2 . Según se desprende de la hoja de

características, esta suspensión fue estabilizada con NaOH (<0.5%) siendo el balance final ligeramente alcalino (pH 9.8-10.4). Las características más importantes de este producto es que, es acuosa, es permeable una vez seco el producto, es compatible con el material original, no produce subproductos, no es tóxica, segura y seca en poco tiempo. La siguiente tabla resume las características de este producto:

Especificaciones de Nano Estel	Propiedades físico-químicas
Material sólido	SiO ₂
apariencia	colourless liquid
Contenido en sólido	30 %wt
viscosidad	7 mPas at 20oC
densidad	1.2 g/cm ³ at 20oC
Dimensión de partícula	<20nm
Superficie específica	260 m ² /g
pH	10

Tabla 1. Propiedades físico-químicas de la suspensión NanoEstel.

Con el fin de mejorar la absorción de la suspensión, nuestras piezas fueron previamente surgidas en etanol durante 15 minutos dentro de una pequeña campana de vacío. Seguidamente, las muestras fueron sumergidas en NanoEstel a temperatura ambiente.



Figura 16. Sistema de campana para hacer vacío y mejorar así la penetración del consolidante en el material tratado.

Las suspensiones y concentraciones utilizadas para este estudio fueron, referenciando cada pieza como,

Numero1 Nanoestel Agua 1	Numero2 Nanpestel Agua 2
Numero 3 silicato de etilo	Numero 4 Nanoestel agua1-sin alcohol
Numero 5 Nanoestel agua2 sin alcohol	Numero 6, nanoestel puro

Tabla 2. Condiciones ensayadas y clasificación de muestras.

Se probaron dos concentraciones de Nano Estel, según suministro y diluido en agua al 50% en agua destilada. Las muestras sumergidas fueron también introducidas dentro un sistema de vacío de 2 horas. Seguidamente, las muestras fueron mantenidas al aire durante un mes como tratamiento de secado previo para el análisis posterior. La fotografía siguiente es un ejemplo gráfico de cómo referenciamos y trabajamos con cada muestra.



Figura 17. Fotografía de alguna muestra representativa y los productos utilizados para el tratamiento.

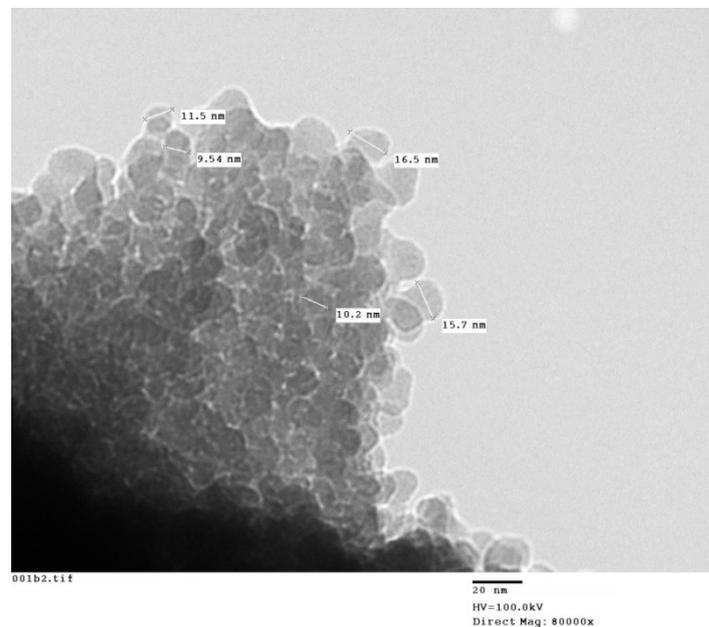
En el caso de las muestras cerámicas, se probó además con Estel 1000 (silicato de etilo), NanoEstel según suministro, NanoEstel diluido 1:1 y NanoEstel diluido 1:3. El procedimiento seguido durante el tratamiento fue similar al comentado para las piezas de la Edad de Bronce.

4.- RESULTADOS

4.1. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL DE PARTIDA

4.1.1. Análisis morfológico de las nanopartículas de Nano Estel

Se consideró oportuno poder analizar el contenido sólido de la suspensión Nano Estel con el fin de asegurar que se tratan de nanopartículas dispersas en la suspensión. Para ello se utilizó microscopía de Transmisión Electrónica de Barrido. Las siguientes Figuras muestran las imágenes adquiridas. Se pudo comprobar que las partículas tienen forma esférica con diámetros de entre 8 a 17nm.



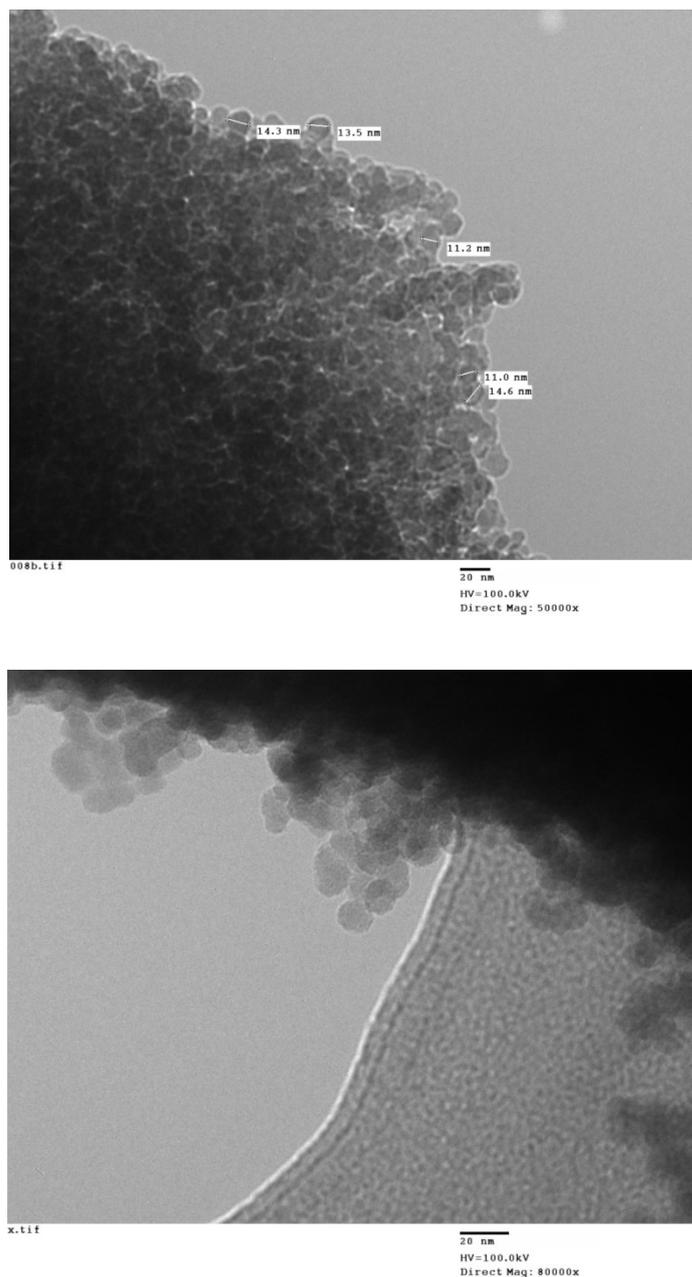


Figura 18. Imágenes TEM de las nanopartículas de sílice contenidas en la suspensión de Nano Estel.

4.1.2. Análisis químico elemental del material arqueológico (MA)

Aprovechando los detectores de análisis elemental por retrodispersados, se analizó polvo extraído de las piezas arcillosas. con el fin de poder tener un mapa claro del tipo de material que se iba a tratar. Los resultados por retrodispersados muestran partículas brillantes, lo que indica composiciones con mayor peso atómico, probablemente algún metal, como muestran las siguientes imágenes. Estas partículas

fueron analizadas mediante ESD al igual que el resto del material extraído de las muestras.

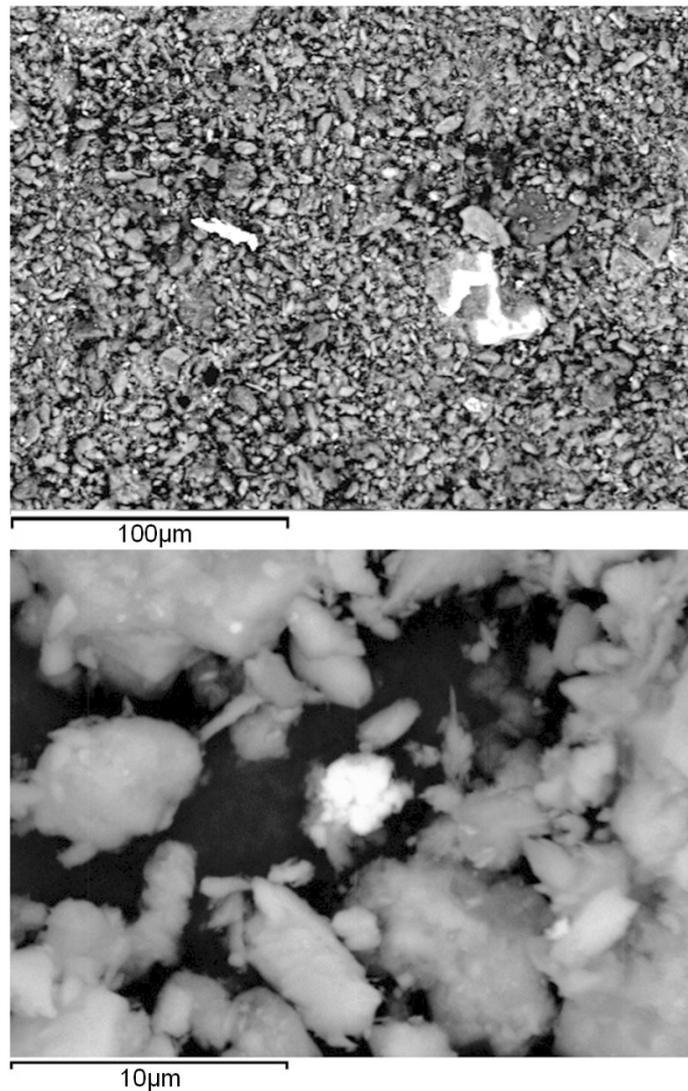
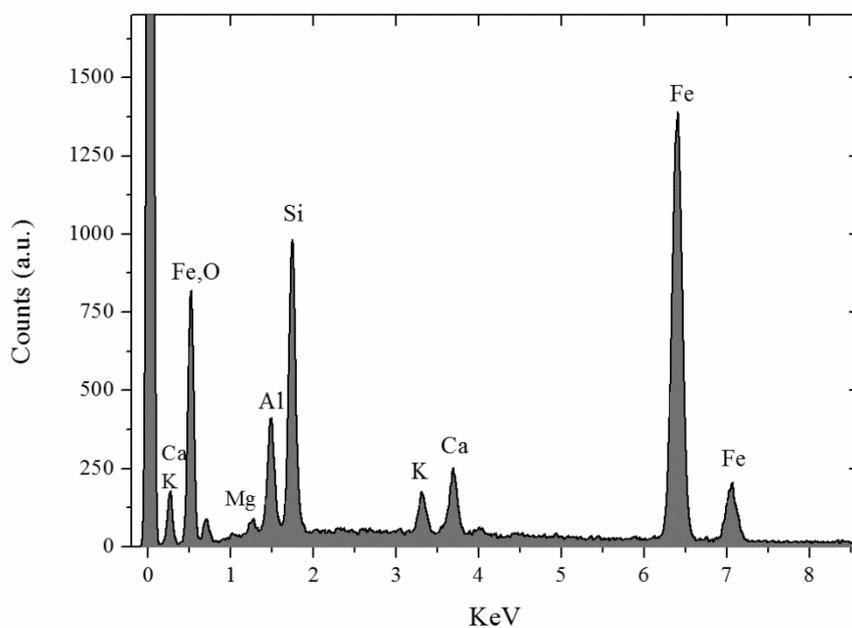


Figura 19. Imágenes de retrodispersados EBS del polvo extraído de las muestras arcillosas. Las partículas brillantes indican contenido metálico.

Se realizaron del mismo modo, analíticas del polvo en conjunto. Los resultados indicaron una composición normal para un material arcilloso, con contenido en aluminio y hierro, que probablemente estén en forma de aluminosilicatos y óxidos. La siguiente Figura presenta un espectro representativo del material analizado, así como la composición total en peso y peso atómico.



Element	Weight%	Atomic%
Mg	1.46	1.32
Al	10.58	8.58
Si	24.71	19.25
K	4.23	2.37
Ca	10.48	5.72
Fe	3.34	1.31
O	44.80	61.27

Figura 20. Espectro de composición elemental adquirido sobre el polvo extraído de las muestras de las pesas de la Edad de Bronce. Tabla 2. Composición elemental de las muestras extraídas de las pesas de la Edad de Bronce.

Además, el sistema del microscopio nos propone las relaciones estequiométricas más probables según los elementos detectados, tal y como resumen las siguientes tablas, 3, 4 y 5. Según se indica en el Anexo, por el tipo de composición se espera una

microestructura laminar característica de una arcilla. Esta hipótesis se confirma mas adelante con las imágenes FESEM.

Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
Mg K	1.46	1.32	2.43	MgO
Al K	10.58	8.58	19.98	Al ₂ O ₃
Si K	24.71	19.25	52.86	SiO ₂
K K	4.23	2.37	5.10	K ₂ O
Ca K	10.48	5.72	14.66	CaO
Fe K	3.34	1.31	4.30	FeO
O	44.80	61.27		
Totals	100.00			

Spectrum	In stats.	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	O	Total
Sum Spectrum	Yes	1.47	10.63	24.88	4.27	10.56	3.37	44.82	100.00
Mean		1.47	10.63	24.88	4.27	10.56	3.37	44.82	100.00
Std. deviation		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Max.		1.47	10.63	24.88	4.27	10.56	3.37	44.82	
Min.		1.47	10.63	24.88	4.27	10.56	3.37	44.82	

Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
Mg K	1.46	1.32	2.43	MgO
Al K	10.58	8.58	19.98	Al ₂ O ₃
Si K	24.71	19.25	52.86	SiO ₂
K K	4.23	2.37	5.10	K ₂ O
Ca K	10.48	5.72	14.66	CaO
Fe K	3.34	1.31	4.30	FeO
O	44.80	61.27		
Totals	100.00			

Tablas 3, 4 y 5 representan posibles estequiometrías calculadas mediante el software del microscopio de barrido electrónico.

4.1.3. Análisis cristalográfico del MA

Con el fin de conocer el posible grado de cocido alcanzado en cada una de las muestras (del Bronce e Íberas), se utilizó una técnica de difracción de rayos X que permite recoger los espectros del material mientras se está calentando. Los espectros adquiridos mediante este sistema se muestran a continuación, tanto para el material del Bronce como el Ibérico.

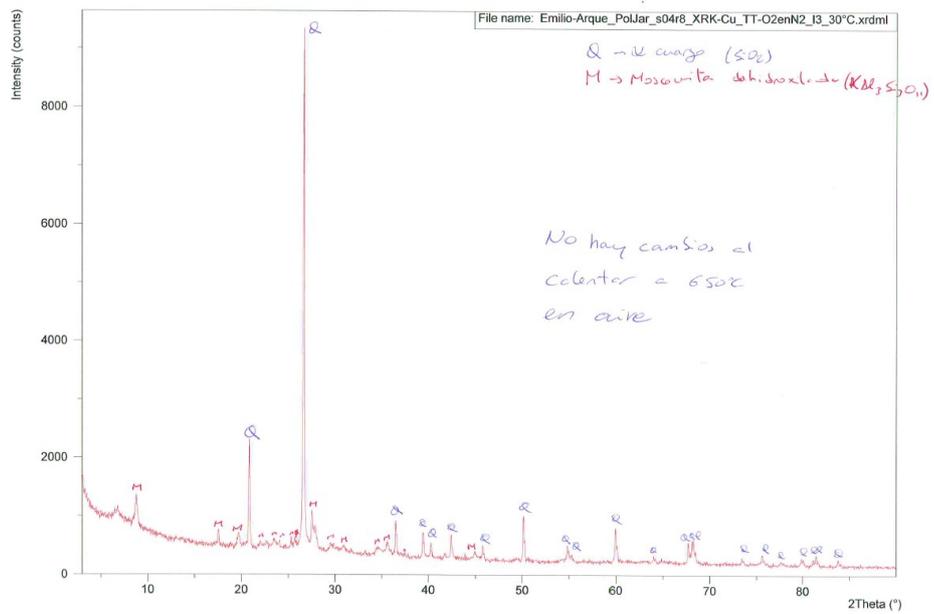


Figura 21. Espectro de la cerámica Ibérica. Espectro obtenido para todas las temperaturas ensayadas entre los 30° y 700°C .

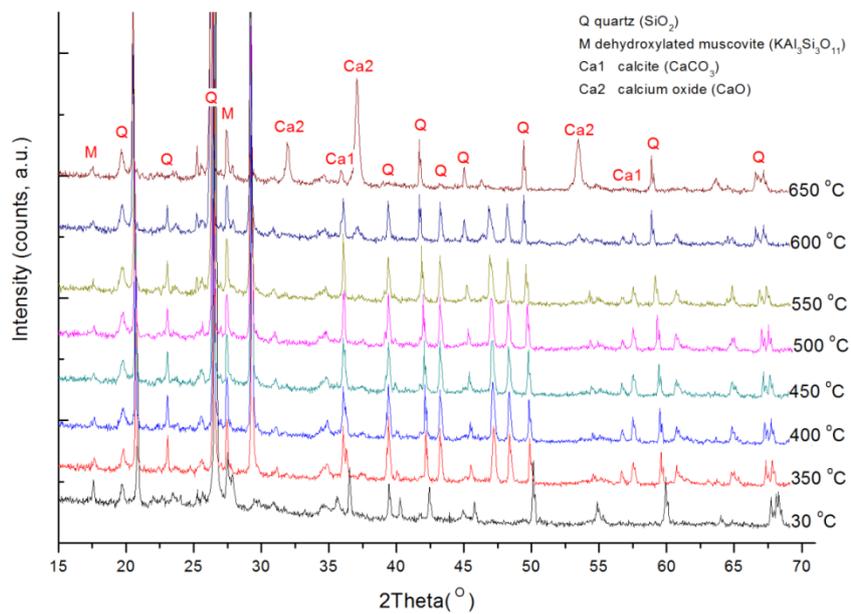


Figura 22. Espectros DRX de los materiales arqueológicos adquiridos a $30, 350, 400, 450, 500, 550, 600$ y 650°C en atmósfera de aire.

De la Figura 21 se pudo ver que la temperatura de hasta 700°C no influye en la composición de la muestra, indicando que la cerámica estuvo cocida. Sin embargo, en las muestras de la edad de Bronce, Figura 22, muestra que inicialmente es una mezcla de cuarzo, moscovita y calcita (diagrama _I3_30°C). Al calentarla, la moscovita se va expandiendo a lo largo de la dirección de apilamiento de las capas que la forman hasta llegar a 600°C. Al subir a 650°C ya no se expande más, y al enfriar vuelve al punto de partida, por lo que no ha sufrido ninguna deshidroxilación ni reacción de ningún tipo (lo que sugiere que las cocciones previas fueron siempre a temperaturas inferiores a unos 750°).

Sin embargo, a 650°C, la calcita sufre una descomposición irreversible para dar cal (CaO). Este cambio empieza a verse un poco ya a 600°C, pero parece poco significativo (debe ser bastante lento, y por eso se da tan poco; dejándolo mucho tiempo probablemente se formaría bastante más). Así que la muestra tras enfriarla pasa a ser cuarzo, moscovita y cal (diagrama _I42_30°C)

Por tanto, cuando se coció en su día probablemente fuera a una temperatura inferior a 600°C y por tanto la calcita se mantiene como tal (lo que concuerda bien con lo visto para la moscovita).

Es cierto que hay que tener en cuenta que, por el tiempo que ha pasado desde entonces, podría haberse cocido a una temperatura algo superior (600-750°C aprox.), haber dado cal, y la cal haber revertido a calcita al carbonatarse con el CO₂ de la atmósfera. Sin embargo, esta última hipótesis parece poco probable ya que se hubiera producido una desmoronamiento de la pieza por la dilatación de la estructura).

4.1.4. Microestructura por estereolupa.

Las piezas se analizaron a bajos aumentos, tanto las de Bronce como las Ibéricas. La Figura 23 muestra las capturas obtenidas para las del Bronce mientras que la Figura 24 corresponde a las Íberas.



Figura 23. Fotografías mediante estereolupa de fragmentos de las muestras del Bronce en sección transversal (arriba) y superficie (debajo).

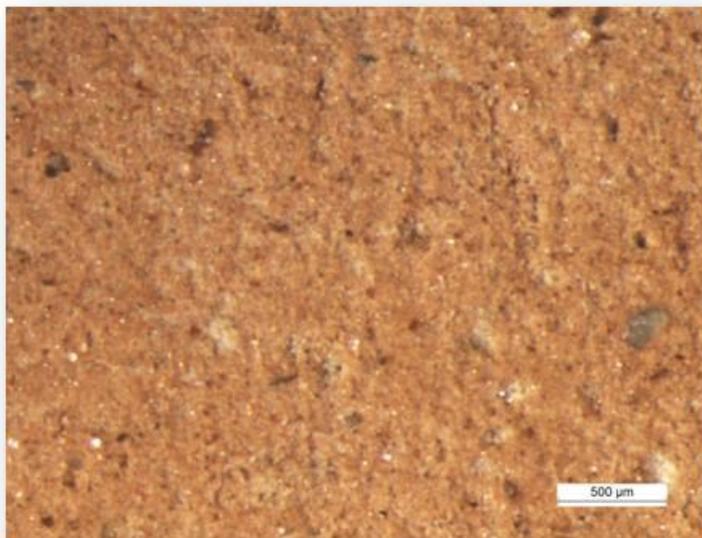
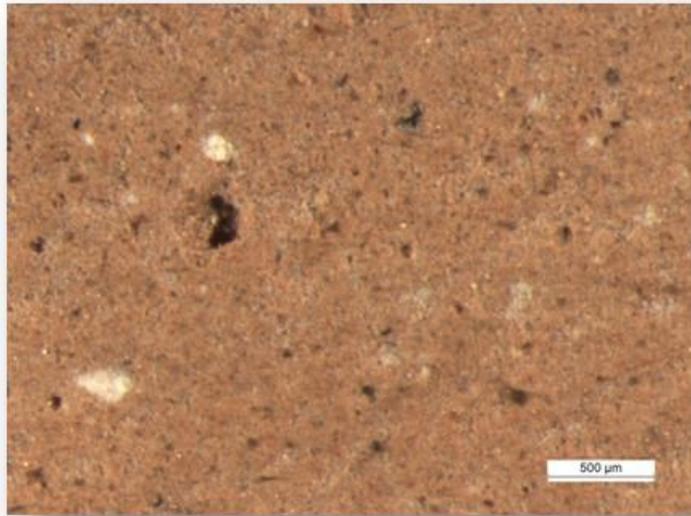


Figura 24. Fotografías de estereolupa del material extraído de las muestras de cerámica Íbera.

Las imágenes de la Figura 23, muestran que mientras el material del Bronce está poco consolidado (granos libres), es porosa e incluso muestra alguna inclusión de fibras vegetales, lo que corrobora el hecho de no haber sido cocido, dado que en esa época no existían hornos para alcanzar la temperatura necesaria para cocer la cerámica. Por otro lado, las imágenes del material Íbero (Figura 24), muestran un material más denso con inclusiones minerales y poros de unos 250 micrómetros.

4.2. ANÁLISIS DEL MATERIAL TRATADO

4.2.1. Caracterización visual (estéreo-microscopía)

Una vez tratada las piezas se resuelve un primer análisis visual mediante microscopía estereolupa.

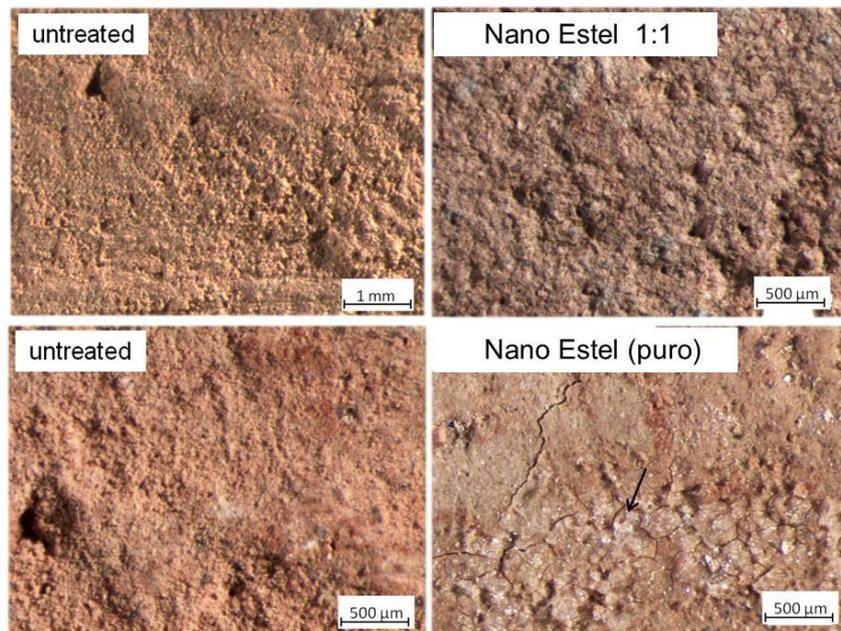


Figura 25. Imágenes de estereolupa de las muestras del Bronce sin tratamiento, con tratamiento de Nano Estel comercial (puro) y con Nano Estel diluido al 1:1 en agua destilada.

De las imágenes de la Figura 25 se puede apreciar que la superficie con partículas libres por baja consolidación del material no tratado, se pasa a una superficie que muestra un aspecto más consolidado. La capa consolidante se aprecia transparente y el aspecto de la superficie es bueno. Sin embargo, al utilizar el Nano Estel en estado de

suministro, se pudo observar una capa residual de material transparente que presentaba cierto agrietamiento, probablemente debido a que no pudo permear hacia el interior por el elevado contenido en sólido y viscosidad de esta sustancia sin diluir. El análisis por microscopía electrónica de barrido corroboró este hecho, como se podrá ver más adelante.

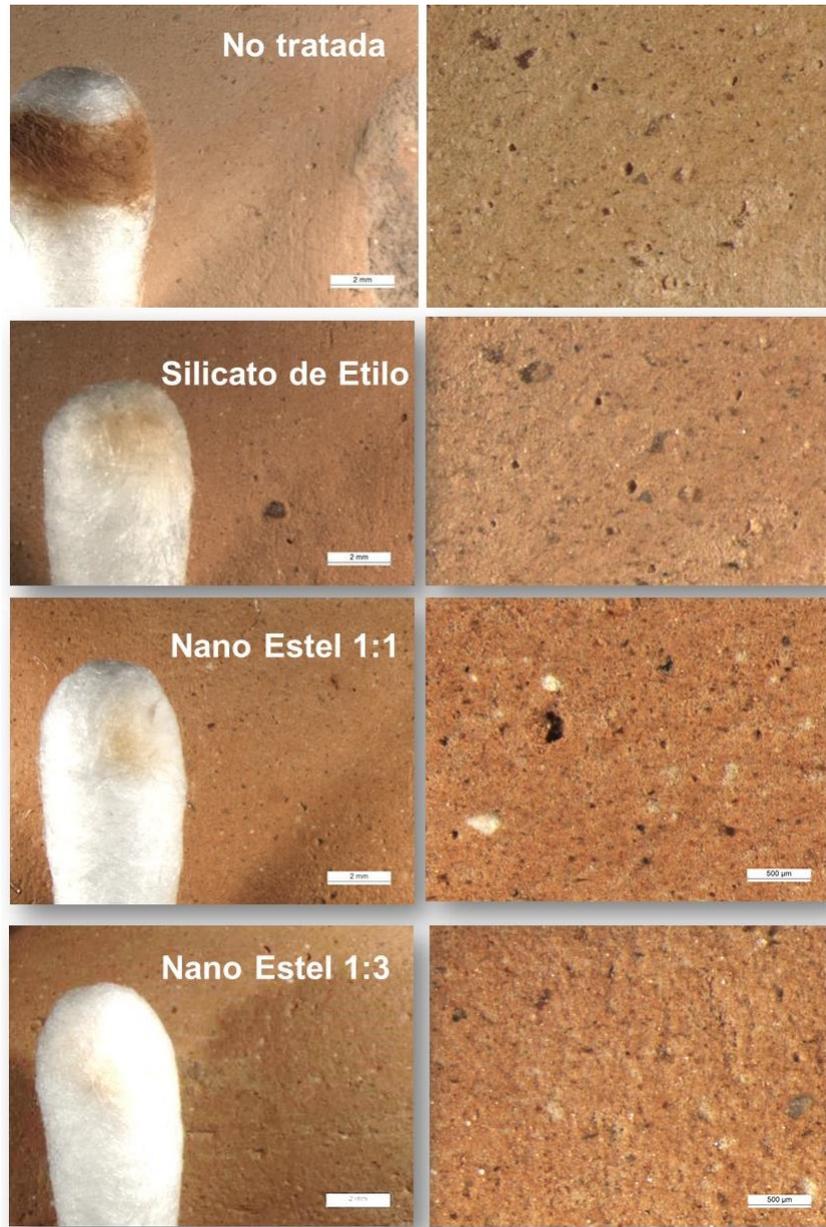


Figura 26. Imágenes capturadas por estereolupa de las muestras cerámicas. El isopo muestra el material arrastrado al frotar sobre la superficie de las piezas según cada sustancia de tratamiento utilizada.

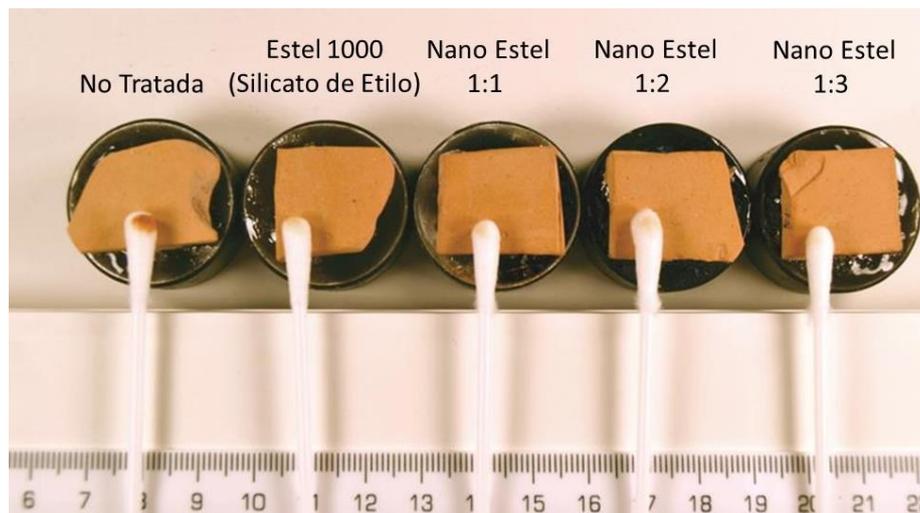


Figura 27. Imágenes capturadas por cámara fotográfica con objetivo macro de las muestras cerámicas. El isopo muestra el material arrastrado al frotar sobre la superficie de las piezas según cada sustancia de tratamiento utilizada.

De las Figuras 26 y 27 se puede obtener mucha información sobre el comportamiento alcanzado con el consolidante. En este caso fue más complicado determinar diferencias de aspecto entre una superficie tratada y otra sin tratamiento, como en el caso de las del Bronce. En este caso, se realizó un suave frotamiento con el isopo de algodón para poder valorar y revelar visualmente el grado de consolidación de alcanzado con el tratamiento. Se puede ver cómo la muestra sin tratamiento presenta mucho material libre no consolidado en su superficie, mientras que las muestras tratadas con Silicato de Etilo presentan una mejora en cuanto a su consolidación. Lo más interesante, fue comprobar que la suspensión acuosa de Nano Estel, también mostró (de manera visual) una mejora considerable de la resistencia frente a la abrasión, incluso al diluirse en proporciones de 1:3, que fueron probadas una vez visualizado el material residual que quedó en la muestra sin diluir, según Figura 25. A continuación, se intenta determinar cómo fueron los mecanismos por los que estas nanopartículas reformaron el material. Se utilizó microscopía electrónica de barrido y otras técnicas por espectroscopías.

4.2.1. Caracterización microestructural

Mediante microscopía electrónica de barrido se analizó la sección transversal de las piezas del Bronce y cerámicas Iberas. La Figura 28 muestra la imagen a 800 aumentos de la microestructura arcillosa sin tratamiento.

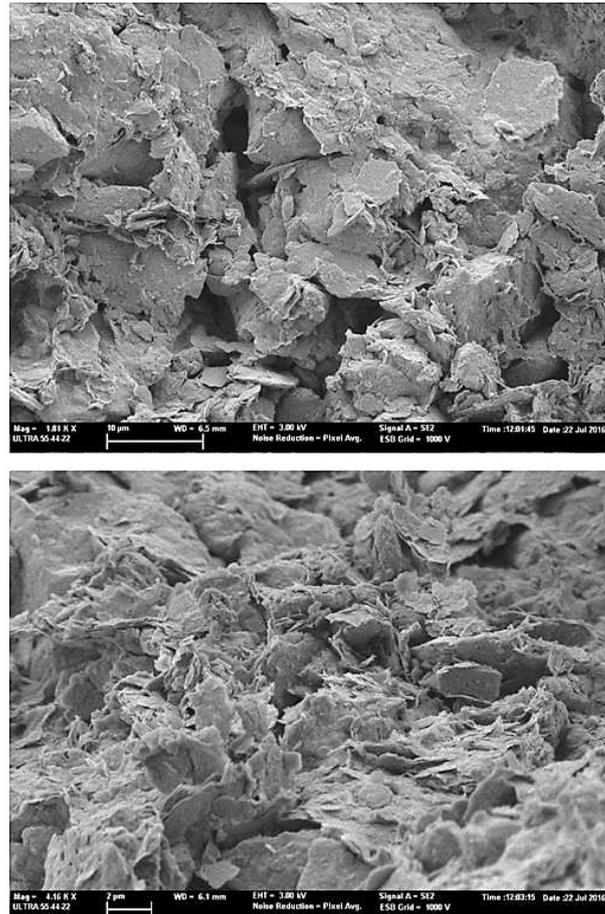


Figura 28. Imágenes FESEM de la muestra sin tratar de la Edad del Bronce.

Se puede apreciar una microestructura laminar como se esperaba del análisis elemental y cristalográfico, característico de los materiales arcillosos. Esta microestructura presenta una baja densidad de compactación y explica la baja coherencia del material por mecanismos de fallo por delaminación.

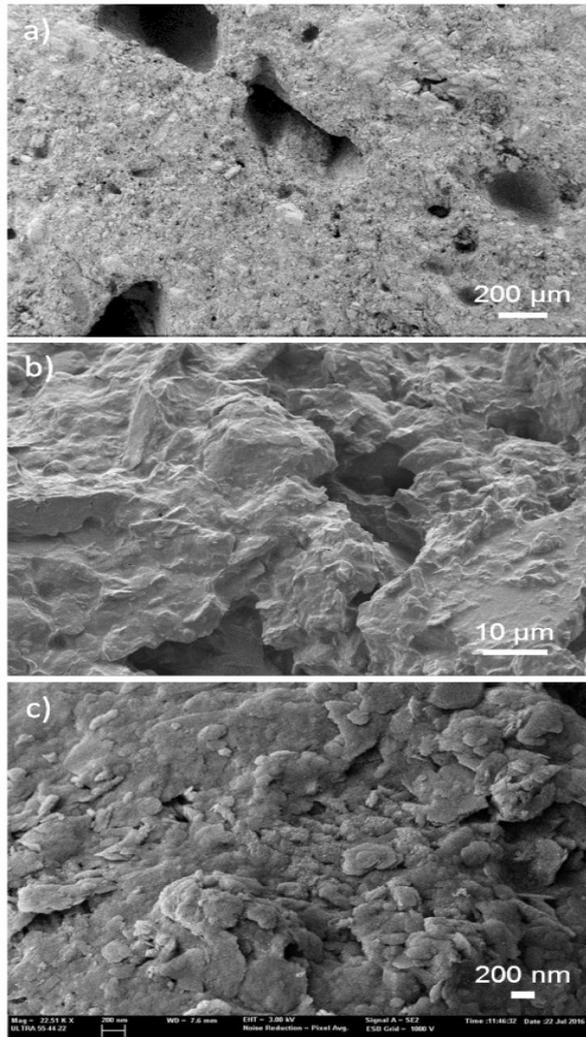


Figura 29. Imágenes FESEM de la muestra sin tratar (a), tratada con Nano Estel 1:1(b) y tratada con Nano Estel 1:1 a mayores aumentos.

Por otro lado, la Figura 29 muestra una secuencia en la que se observa como la baja densidad del material sin tratamiento (a) presenta un aspecto de mayor densidad por un efecto de relleno del material consolidante (b). A mayores aumentos se sigue observando un material denso y compacto, donde ya no se distinguen las fases laminares características de la arcilla.

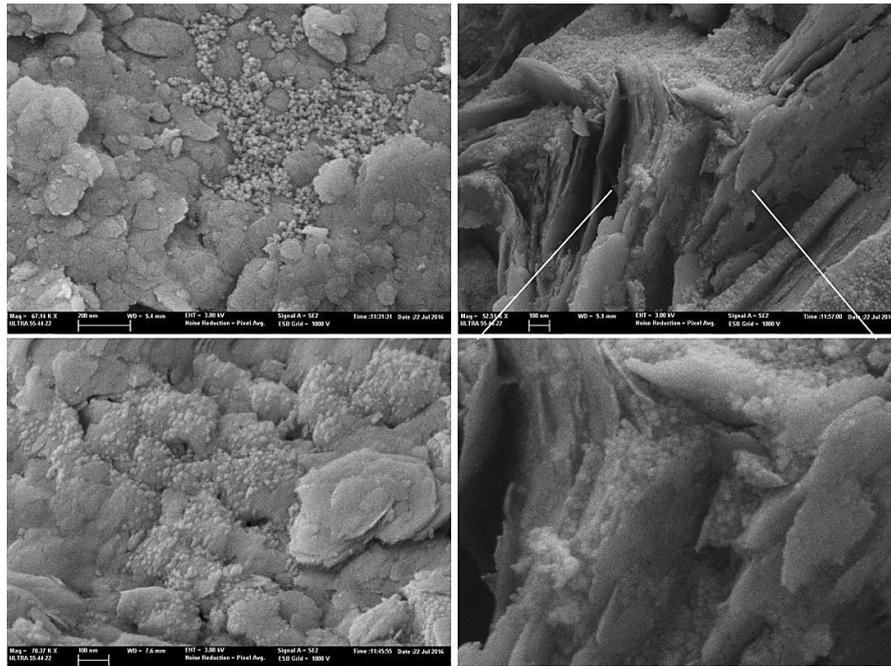


Figura 30. Imágenes FESEM a más de 70.000 aumentos donde se aprecian las nanopartículas de sílice.

Por otro lado, con el fin de visualizar donde se alojaron las nanopartículas y de qué modo actuaron con el material, se obtuvieron imágenes a grande aumentos. La Figura 30 muestra la microestructura de la superficie del material tratado (izquierda) y de la sección transversal (derecha). Se pudo revelar las nanopartículas alojadas en los huecos de los planos basales de la microestructura de la arcilla. Se aprecia con claridad como las nanopartículas han conseguido penetrar en el material y dado su pequeño volumen y gran superficie específica se han alojado en los ínfimos volúmenes de borde de grano. Probablemente, estas nanopartículas, además de realizar un efecto de relleno, han conseguido aumentar la interacción de las laminillas que estaban unidas por fuerzas de corto alcance o Van der Waals. De este modo, las nanopartículas probablemente refuerzan y aumentan la cohesión a nivel intermicroestructural.

4.2.2. Caracterización nanomecánica

Con el fin de cuantificar las propiedades mecánicas conseguidas por el tratamiento de consolidación, se utilizó un nanoindentador con ensayos a muy baja carga. Penetrando en el material 1000nm, se pudo determinar la dureza (H) y el módulo Elástico (E) como parámetros de cuantificación mecánica. La figura 31 muestra las curvas de carga profundidad obtenidas para las muestras sin tratamiento y con tratamiento según cada caso. Se puede observar cómo el tratamiento con Estel 1000 mejora la resistencia de la superficie tratada. Por otro lado, las muestras tratadas con Nano Estel también mejoraron la respuesta mecánica con respecto a la no tratada.

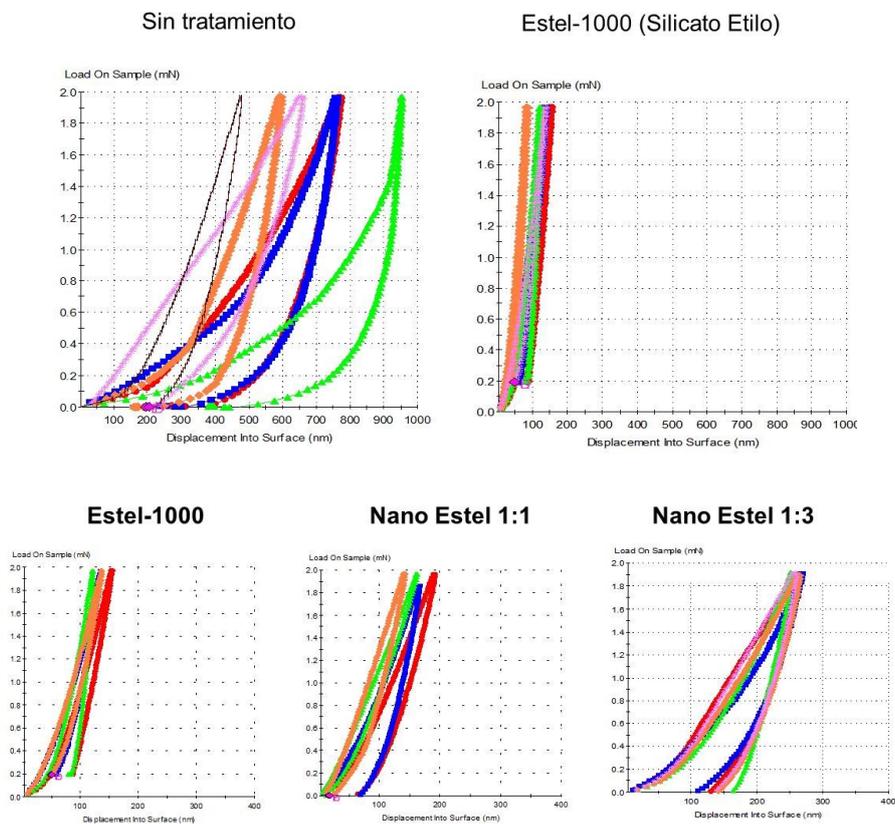


Figura 31. Curvas carga-penetración obtenidas con el nanoindentador sobre las muestras de cerámica íbera sin y con tratamiento.

La figura 32 muestra los valores promedio de dureza y módulo elástico calculados para los ensayos de nanoindentación realizados sobre las piezas cerámicas Íberas según cada tratamiento realizado. Se puede observar cómo la superficie del material sin tratar no permite si quiera la toma de registros válidos para obtener valores consistentes. Por otro lado, el módulo elástico aumenta de 25GPa a 200GPa para prácticamente todos los tratamientos experimentados. Esto indica que tanto Nano Estel como Estel 1000 consigue una rigidez parecida, incluso cuando el Nano Estel es diluido en tres partes de agua. Por otro lado, la dureza alcanza su mayor valor para el Nano Estel mas diluido, siendo muy similar al del Estel 1000, haciendo pensar que las nanopartículas han permeado mejor en el material.

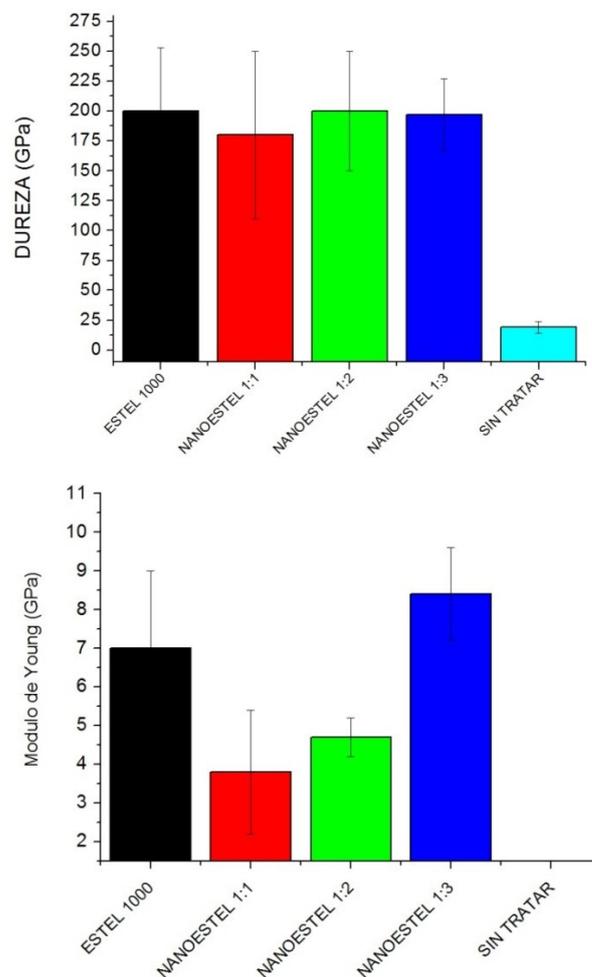
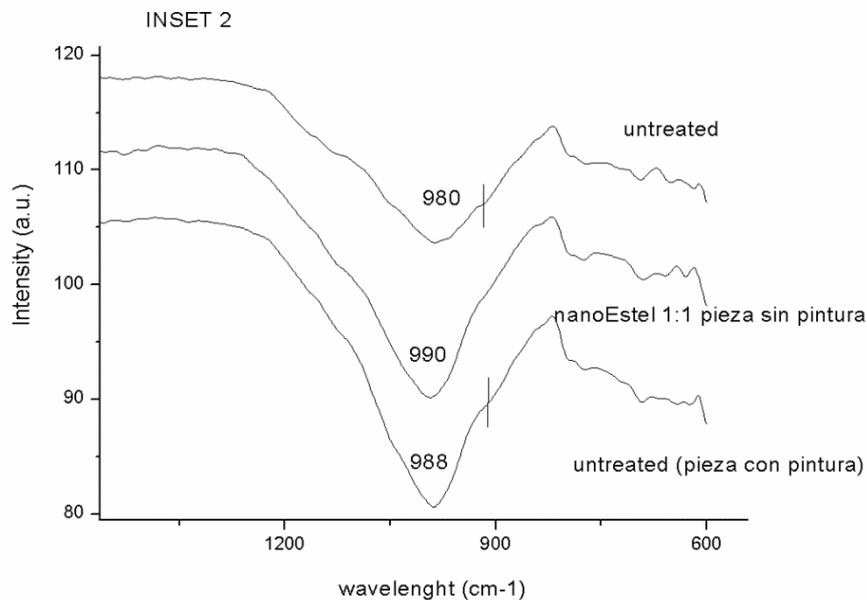


Figura 32. Por otro lado, se pudo obtener y calcular tanto la dureza como el módulo elástico de estas superficies (hasta los 1000 nm de profundidad de ensayo).

En todo caso, dureza y módulo elástico, solo con una manera de cuantificar la mejora resistente generada por el tratamiento. Cabe decir, que mediante pruebas de tenacidad, que indica el nivel de fragilidad resultante de la pieza, se ha podido obtener que las muestras mantienen una elevada tenacidad y por lo tanto baja fragilidad para el tipo de material del que se trata.

4.2.3. Caracterización composicional del material tratado

Con el fin de explicar los posibles mecanismos que inducen la mejora resistente, es decir, si hubo algún tipo de reacción química o por contra, solo se trató de un efecto de relleno y bloqueo intergranular, se probaron varias técnicas de espectroscopías. La primera técnica probada fue la espectroscopía Raman. Sin embargo, esta técnica no dio resultados válidos porque el silicio genera mucha luminiscencia y el detector del Raman saturaba sin recoger datos válidos. También se utilizó espectroscopía IR por FTIR.



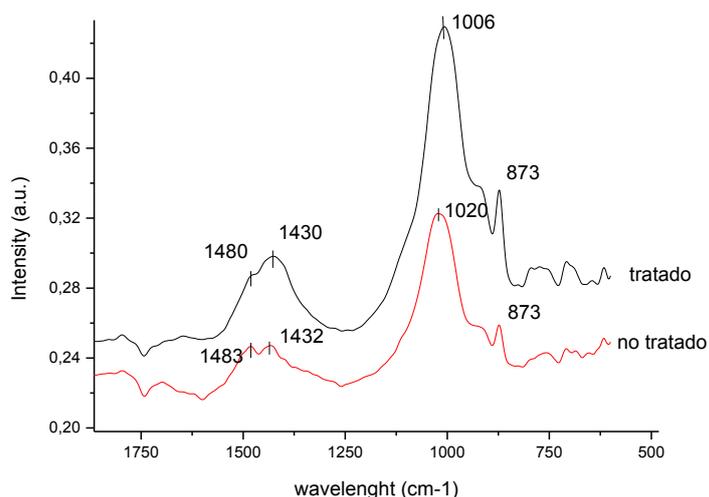
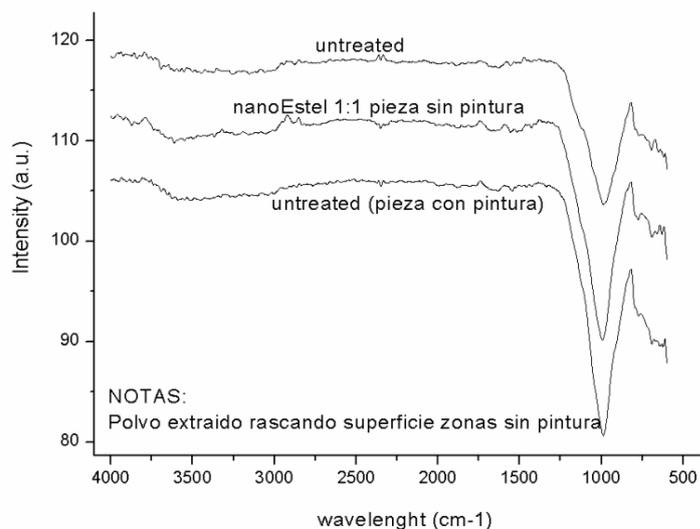


Figura 33. Espectros FTIR obtenidos mediante reflexión difusa de muestras cerámicas sin y con tratamiento.

Los espectros obtenidos mediante FTIR se representan en la Figura 33. Se pudo observar picos característicos de los materiales cerámicos como los correspondientes a los vibracionales de la sílice. Sin embargo no se pudieron observar diferencias entre el material tratado y no tratado con Nano Estel. Esto se puede deber a que la nanosílice del consolidante presenta la misma banda que la correspondiente a la cerámica, de hecho, tienen la misma base química. En todo caso, no se pudo determinar o aclarar si hubo reacción química con seguridad.

4.2.3. Caracterización colorimétrica

Uno de los requisitos más importantes exigibles a la sustancia y tratamiento consolidante, es el de no modificar el aspecto visual del mismo, esto es, cambios en el color y brillo. Mediante colorimetría se pudo analizar la variación de color y brillo resultado de cada tratamiento con Nano Estel aplicando el espacio Cie Lab. La tabla 6 muestra los resultados obtenidos de cada parámetro CieLab y la Figura 34 es una fotografía de todas las piezas, tratadas y no, para mostrar el cambio de coloración obtenido.



Figura 34. Piezas sin tratar y tratadas preparadas para el ensayo de colorimetría. (1) tratada en Nano Estel, (2) sin tratar, (3) Nano Estel 1:1, (4) Nano Estel 1:3

	No tratado	Nano Estel	Nano Estel/agua 1:1
L	74.4 ± 0.5 ^a	65.8 ± 0.8 ^b	65.9 ± 0.7 ^b
a*	16.9 ± 0.8 ^a	19.3 ± 0.8 ^{a,b}	20.1 ± 0.8 ^b
b*	23.2 ± 0.8 ^a	25.5 ± 0.4 ^a	20.1 ± 0.8 ^b
ΔL	-	8.6 ± 0.3	-8.5 ± 0.2
Δa	-	2.4 ± 0.1	3.2 ± 0.1
Δb	-	2.3 ± 0.4	3.1 ± 0.1
ΔE	-	9.2 ± 0.5 ^a	9.6 ± 0.2 ^a
C* _{ab}	28.8 ± 3.5 ^a	33.5 ± 3.1 ^b	32.1 ± 2.5 ^b
h _{ab}	54.0 ± 5.1 ^a	53.2 ± 3.5 ^a	53.1 ± 4.2 ^a

^{a-b} Different superscripts within the same row indicate significant differences between formulations ($p < 0.05$).

Para analizar la diferencia de coloración con respecto a la muestra sin tratar o muestra de referencia, se calculó AE según se describe en condiciones experimentales. Los resultados se muestran en la tabla 7.

	ΔL	Δa	Δb	ΔE
Estel 1000	-2,4	0,9	1,3	2,89
NanoEstel 1:1	-3,0	1,4	1,9	3,82
NanoEstel 1:2	-2,5	1,1	1,7	3,29
NanoEstel 1:3	-1,7	0,6	0,0	1,84

Tabla 7. Desviación en la coloración de las muestras tratadas con respecto a la muestra cerámica sin tratamiento.

Estos resultados, indican que todos los tratamientos generaron una tendencia de cambio muy ligero en color hacia el rojo con un efecto de oscurecimiento. Los valores indican sin emargo, que la variación está en el humbral de apreciación por el ojo humano. También se puede ver cómo a medida que se diluye en Nano Estel, la desviación de color disminuye. Junto con las propiedades mecánicas, se puede concluir que la dilución en agua de este consolidante es beneficiosa bajo todos los parámetros estudiados.

5.- CONCLUSIONES

Se ha conseguido realizar un profundo estudio del arte sobre la consolidación de material arqueológico. Esta información se recoge en este documento como Anexo. Con las discusiones planteadas y fruto de la lectura y discusión de este material bibliográfico, pretende sintetizar e identificar los problemas y limitaciones de cada sustancia y material tratado. Además, se ha generado un documento en vídeo fruto de la entrevista realizada en el Museo de Prehistoria a Trinidad Pasés Oviedo, restauradora y conservadora del mismo.

Por otro lado, se ha realizado un trabajo experimental con piezas arqueológicas reales. Este estudio ha servido por un lado, para conocer y coger destreza en técnicas de análisis y caracterización en materiales a escala nanométrica, como es la microscopía electrónica y nanoindentación. En este sentido, se ha probado que la nanoindentación es una técnica útil para determinar las propiedades mecánicas de volúmenes muy pequeños de material que además presentan elevada fragilidad. Por otro lado, ha servido para observar cómo una suspensión de nanopartículas de sílice es capaz de penetrar en un material para mejorar así sus propiedades resistentes. De los resultados se puede corroborar que las nuevas sustancias a base de nanopartículas pueden ser útiles para consolidar material arqueológico de tipo arcilloso y cerámico. Estas sustancias presentan las ventajas de ser más inocuas y seguras que otras similares a base de resinas acrílicas, como la testada en este estudio Estel 1000.

6.- TRANSCRIPCIÓN DE LA ENTREVISTA EN MUSEO DE PREHISTORIA DE VALENCIA

El vídeo de la entrevista está disponible en youtube, en el enlace:

<https://youtu.be/y1xyfMEmJhs>

1. ¿Cuál es la labor de un restaurador/conservador en un museo arqueológico o de prehistoria?

Su labor básicamente es el de ser el médico del arte, y más en concreto de las piezas arqueológicas. Realmente lo que queremos es curarlas, nos suelen venir piezas muy alteradas, sobre todo las que vienen de procesos de excavación, por estar muchos siglos enterradas y tienen algunas alteraciones que se tienen que corregir para que luego tengan ese fin didáctico, que las piezas puedan ir al investigador o a salas del museo en este caso concreto, del museo de prehistoria.

2. ¿Cuál es la diferencia entre conservar, restaurar y consolidar?

Nuestra labor principal es conservar y restaurar, estas serían las dos fundamentales. Hablamos de conservación cuando no trabajamos directamente sobre la pieza para solucionar el problema, a través del montaje o de meter materiales nuevos. Es decir, actuamos más bien sobre el entorno, de hecho es totalmente objetivo ya que si por ejemplo tengo la pieza en un lugar con una humedad muy elevada o le da el sol directamente y no es beneficioso, eso la va a dañar por lo que actuamos en el control del medio ambiente por ejemplo. También puede ser sobre el embalaje adecuado para que en los almacenes esté bien colocada con materiales que sean inertes y que no se produzcan daños... Es decir, todas aquellas prácticas o metodologías en las que se va a preocupar por como esta conservada la pieza, pero no en reconstruir nada.

En cambio, al restaurar sí que le 'metemos mano' a la pieza y es una intervención mucho más directa. En este caso, se coge la pieza, se limpia, ya que suele tener mucha suciedad por el proceso de excavación, se reconstruye, se le ponen los trozos que faltan con nuevos materiales... Es mucho más directo.

Y la consolidación en este caso concreto es mucho más laborioso porque realmente, un material que necesita consolidarse, si no lo consolidas, se estaría dañando y hay que hacer algo para frenar ese deterioro. Pero también es un proceso de restauración porque se va a intervenir de forma directa, es un proceso que implica conservar y restaurar. Para que se consolide hay que poner un material externo a la pieza para conseguir darle cohesión. Por ejemplo, en el caso de una cerámica, la cohesión se la podemos dar porque la pasta está muy disgregada y se puede deshacer o porque tiene un revestimiento, una pintura o un engobe que se está haciendo polvoriento, y por tanto, se necesita frenar ese proceso, si no la pieza se degradaría cada vez más.

No hay que olvidar que la colección nuestra del museo de prehistoria y en concreto las colecciones de la edad del bronce, casi siempre requieren de estos procesos de consolidación porque son cerámicas que se han fabricado con materiales tipo arcilla a la cual se le unen desgrasantes y es muy porosa, y cuando más porosa es una cerámica más sufre desgaste, enterramiento, factor de humedad... Y en el caso de pinturas ibéricas, también son pinturas que simplemente tocándolas con un disolvente se pueden deshacer. El proceso de consolidación en esta colección y este tipo de cerámicas es imprescindible.



3. ¿Cuál es el criterio para decidir que una pieza requiere una tarea de consolidación?

Con que hagamos una prueba de solubilidad, que es una prueba muy simple, lo podemos saber. Cogemos un bastoncillo de algodón, frotando con algún tipo de

disolvente, si al retirarlo ese algodón se impregna, quiere decir que se está disgregando la pasta, pintura o el producto que precisa de esa consolidación.

4. *¿Qué aspectos hay que tener en cuenta a la hora de consolidar una pieza?*

En primer lugar, los consolidantes tienen que tener una serie de requisitos, tienen que ser productos que ya estén testados y estudiados. El consolidante tiene que tener una buena capacidad de penetración, es decir, tiene que ser capaz de penetrar en el material y crear una capa que sea permeable al vapor de agua. No puede quedar una capa que produzca a posterior un posible deterioro. Puede darse también el caso contrario en el que no interese tanto la penetración, como cuando tratamos una pintura muy superficial. Otra cosa que se pretende al consolidar, es que el producto no sea tóxico, o lo menos tóxico posible, sobre todo por la propia salud del conservador ya que hay muchos materiales que pueden ser peligrosos.

Es importante que al aplicar el producto, no haya unos grandes cambios de color o unos brillos muy llamativos en la pieza, para no cambiar la apariencia que tiene la propia pieza, ya que un gran cambio no sería positivo. Y por último, el consolidante utilizado no tiene que dejar residuos, sustancias tóxicas y/o sales.



5. *¿Qué sustancias suelen utilizarse para consolidar una pieza de cerámica?*

A lo largo de la historia se han utilizado muchos productos, pero si hablamos de las últimas décadas, uno de los productos estrella en el campo de la restauración es una resina acrílica que se llama comercialmente Poraloid. Existe de varios tipos y se disuelve en componentes orgánicos, ya sea acetona, etilacetato, tolueno, sileno... Algunos de estos productos pueden ser muy tóxicos al hacer la mezcla. Nosotros

solemos utilizar productos del tipo Silicato de Etilo, donde la base son los ésteres de silicio que son muy compatibles con la cerámica. Además, son productos que están muy estudiados como sustancia consolidante y viene preparado para su uso, generalmente disueltos en White spirit. Tiene la posibilidad de poder disolverse a para disminuir su concentración.



6. ¿Qué limitaciones presentan estas sustancias?

Uno de los principales inconvenientes es la toxicidad, ya que todas las sustancias que hemos nombrado anteriormente van disueltas en componentes orgánicos de menor o de mayor toxicidad. Por ejemplo, el silicato de etilo viene en White spirit, es bastante nocivo para la salud y tenemos que llevar todo tipo de mascarillas, equipos de protección, ventilación... Sin embargo, aunque tiene muy buena capacidad de penetración y consolida bien, deja un cambio significativo de color en la pieza.



7. ¿Cómo es el procedimiento para consolidar?

Aplicamos diferentes metodologías dependiendo del daño que presenta la pieza. Si por ejemplo es una grieta en una cerámica se puede aplicar incluso por inyección. Sin

embargo, si tú lo que quieres es consolidar la propia pasta cerámica, que toda ella presenta una disgregación, en ese caso es necesaria una impregnación que puede ser con pincel o si pretendes que sea toda la pasta se puede realizar una inmersión de la pieza y, en estos casos, aun mejor si se utiliza una campana de vacío, ya que el consolidante penetra mejor. Puedes llegar a diferentes grados de consolidación dependiendo del daño de la pieza.

8.- ¿Cómo podemos saber si el consolidante está penetrando?

Se puede realizar con un análisis destructivo si tuviésemos un fragmento de ese consolidado. Este, se podría llevar a Microscopio electrónico, seccionarlo y ver hasta donde ha llegado el consolidante. Además, se puede hacer una prueba de resistencia de la pasta a ver cómo ha mejorado con el tratamiento, que es lo que se pretende al fin y al cabo.

7.- ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO

Uno de los objetivos de este trabajo fue el de realizar una búsqueda completa de bibliografía sobre tipos de consolidantes basados en nanopartículas así como materiales a tratar con los mismos. Además de la búsqueda bibliográfica, se ha pretendido extraer un breve resumen a modo de análisis bibliográfico de cada uno de estos trabajos. En el Anexo 2, se recogen los resultados de este análisis bibliográfico que sin duda ha servido para conocer en más profundidad los retos y alcance, tanto desde el punto de vista de patrimonio, como desde el aspecto técnico y científico del restaurador-conservador.

ANEXO 1

Hoja de Características del producto NanoEstel



® C.T.S. ESPAÑA

Productos y Equipos para la Restauración

C/ Monturiol, 9 - Pol. Ind. San Marcos

28906 Getafe - Madrid

Tel: +34 91 601 16 40 (4 líneas) / Fax: +34 91 601 03 33

NANO ESTEL

PRODUCTO CONSOLIDANTE Y FIJATIVO PARA PIEDRAS NATURALES, LADRILLO, TERRA COTA, MORTEROS E INTONACOS.

CARACTERISTICAS

NANO ESTEL es una dispersión acuosa coloidal de sílice con dimensiones nano métricas, en torno a 10-20 nm.

Estas dimensiones son inferiores a las de las micro emulsiones acrílicas (40-50 nm), y a las de la nano cal (200 nm).

Se presenta como un líquido muy fluido, también con un residuo seco del 30%, y siendo estabilizado con NaOH (<0,5%) presenta un pH alcalino (pH = 9,8-10,4).

Después de la evaporación del agua las partículas se ligan entre si formando el gel de sílice, similar a lo que ocurre con el silicato de etilo y consiguiéndose así el efecto consolidante.

VENTAJAS

Respecto al silicato de etilo **ESTEL 1000**, la dispersión de sílice puede aplicarse en ambientes húmedos, y presenta un tiempo de toma reducido (3 - 4 días).

Siendo una dispersión acuosa **NANO ESTEL** no es inflamable y no presenta símbolos de toxicidad, con la consiguiente reducción de los factores de riesgo en laboratorio y en obra, y reduciendo los costes de transporte y almacenamiento.

A diferencia de los silicatos alcalinos no provoca la formación de subproductos secundarios dañinos (con los silicatos de sodio y potasio se forman respectivamente soda y potasa, que carbonatan con el aire formando sales solubles).

Dada la naturaleza del gel de sílice la reducción de permeabilidad al vapor de agua es mínima.

La acción consolidante debido a la formación del sílice permite el empleo de **NANO ESTEL** también como ligante de inertes para realización de morteros, para pequeños estucados, o con pigmentos, obteniendo una superficie opaca y químicamente estable.

LIMITES

La capacidad de penetración es reducida respecto al silicato de etilo, el nivel del poder de consolidación es todavía objeto de estudio. También la resistencia en el tiempo de los morteros obtenidos está por valorar.

EMPLEO

NANO ESTEL es un producto concentrado, con un 30% de residuo seco, a diluir con 1-2 partes de agua desmineralizada, llevando así el porcentaje de materia activa al 10-15%. Se aconseja efectuar test de prueba para determinar el rapor exacto de dilución, que en algunos casos puede ser distinto de lo indicado, en base al soporte y al efecto que se quiere obtener.

La superficie a tratar debe estar limpia y saneada de eventuales sales eflorescentes presentes.

La temperatura atmosférica y de la superficie a tratar debe estar comprendida entre 5°C y 35°C.

Por debajo de 5° C la reacción no se produce.

El producto puede aplicarse también en presencia de elevados valores de humedad, o también sobre superficies húmedas (aunque esto hace dificultosa la penetración)

NANO ESTEL puede aplicarse por inmersión, pincel o pulverizado a baja presión y finalmente inyectado mediante jeringas en fisuras.



C.T.S. ESPAÑA

Productos y Equipos para la Restauración

C/ Monturiol, 9 - Pol. Ind. San Marcos

28906 Getafe - Madrid

Tel: +34 91 601 16 40 (4 líneas) / Fax: +34 91 601 03 33

Su reacción se completa después de aproximadamente **tres - cuatro días** con temperatura ambiente de 20°C. aproximadamente.

Para acelerar la toma se aplica antes alcohol etílico Mostanol, después **NANO ESTEL** diluido en agua desmineralizada.

Debido a la heterogeneidad de los materiales existentes, es indispensable realizar test preliminares sobre una muestra del material que se quiera tratar con el fin de verificar:

- el grado del efecto consolidante que se obtiene;
- la cantidad de material a utilizar;
- la ausencia de variaciones cromáticas sobre el material pétreo tratado.

ADVERTENCIAS

La gelificación de **NANO ESTEL** se puede obtener con los siguientes sistemas:

- Haciendo evaporar el agua (método normal)
- Cambiando el pH (por ejemplo mezclado con cal se cementa de repente)
- Mezclando con disolventes hidrosolubles (alcohol, acetona)
- Añadiendo una sal (método desaconsejado para el sector restauración)

Es entonces necesario valorar la influencia de estos parámetros antes de procedes a la aplicación.

En el caso de sobre dosificación es posible retirar el exceso, antes del endurecimiento, con papetas empapadas en agua desmineralizada.

Dado el pH alcalino el efecto sobre algunos tipos de película pictórica puede ser negativo: verificar con cuidado antes de la aplicación.

DATOS FISICOS

Principios activos	Bióxido de silicio de dimensiones nano metricas
Contenido de principio activo (%)	30
Viscosidad dinámica (mPas a 20°C)	6-8
Densidad (g/cm3 a 20°C)	1,1-1,3
Tensión de vapor (hPa a 25°C)	32
Dimensiones de las partículas (nm)	<20
Superficie específica (m2/g)	260
pH	9,5-10,4

CONFECCIONES

NANO ESTEL está disponible en envases de 1 - 5 - 25 kg.

ALMACENAJE

12 meses en recipientes originales herméticamente cerrados. Conservar entre 5° C y 40 °C

La información contenida en esta ficha técnica se basa en nuestro conocimiento y pruebas de laboratorio en la fecha de la última versión. El usuario debe comprobar la idoneidad del producto para cada uso específico de las pruebas preliminares, y deben respetar las leyes y reglamentos vigentes en materia de higiene y seguridad C.T.S. España S.L garantiza una calidad constante del producto, pero no se hace responsable de los daños causados por un uso incorrecto del material. Este producto está destinado exclusivamente para uso profesional. Además, pueden cambiar en cualquier momento de los componentes y los envases sin ningún tipo de comunicación.



C.T.S. S.R.L.
VIA PIAVE, 20/22 - 36077 **ALTAVILLA VICENTINA (VICENZA)**
TEL. +39 0444 349088 (4 linee r.a.) - FAX +39 0444 349039
www.ctseurope.com - E-mail: cts.italia@ctseurope.com - P. IVA IT02443840240

FILIALI:

VIA G. FANTOLI, 26 - 00149 **ROMA** - TEL. 06 55301779 (2 linee r.a.) - FAX 06 5592891
VIA L. GORDIGIANI, 54 int. A1-A2 - 50127 **FIRENZE** - TEL. 055 3245014 (2 linee r.a.) - FAX 055 3245078
VIA B. CROCE, 129 - 80026 **CASORIA (NA)** - TEL. 081 5846604 (2 linee r.a.) - FAX 081 5844805
VIA POPOLI, 15 - 06039 S. MARIA IN VALLE - **TREVI (PG)** - TEL. 0742 381027 - FAX 0742 386413
VIA A. F. STELLA, 5 - 20125 **MILANO** - TEL. 02 67493225 (2 linee r.a.) - FAX 02 67493233
VIA A. GRAMSCI, 3/A - 95030 **GRAVINA DI CATANIA (CT)** - TEL. 095 7441565 - FAX 095 7442954

SINCERT



29.1_ Nuovi Prodotti

Nano Estel: prime risultanze sperimentali

Nel recentissimo convegno della Società Chimica Italiana, tenutosi a Lecce, sono stati presentati i risultati degli studi condotti da un gruppo di ricercatori del Dipartimento di Chimica dell'Università di Pavia guidati dal Professor Maurizio Licchelli. Sono stati studiati e poi messi a confronto tre sistemi nanoparticellari ed il classico consolidante silicato d'etile, applicati su di una pietra eminentemente carbonatica, la Pietra di Lecce.

Queste quattro tipologie di consolidanti possono essere suddivise in due gruppi: da una parte gli idrossidi alcalini $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e $\text{Sr}(\text{OH})_2$, che formano i rispettivi carbonati, dall'altra il silicato d'etile e la nanosilice (Nano Estel), basati sulla chimica del silicio. Ricordiamo che per quanto riguarda la nanosilice, a seguito dell'evaporazione dell'acqua, e per il silicato d'etile, a seguito del più complesso processo di idrolisi e polimerizzazione, si viene sempre a formare un aggregato amorfo di gel di silice (SiO_2).

I provini, trattati per assorbimento capillare e a pennello, e lasciati reagire per il tempo necessario, sono stati esaminati tramite misure di assorbimento d'acqua per capillarità, di permeabilità al vapor d'acqua, e analisi al SEM-EDX.

Sui provini di pietra trattati e non trattati si è anche proceduto ad un invecchiamento accelerato con soluzione salina secondo la norma UNE-EN(12370), per 15 cicli di cristallizzazione, al termine del quale sono stati pesati i provini per determinare la loro perdita in peso dovuto al degrado delle superfici per la violenta azione del sale.

Mentre per l'applicazione tramite assorbimento capillare il silicato d'etile riesce a permeare l'intero provino e impartisce una eccezionale resistenza al provino sottoposto a invecchiamento accelerato con soluzioni saline, nel caso più vicino alla realtà di cantiere, ovvero l'applicazione a pennello, i risultati permettono di affermare che la protezione impartita dai tre sistemi con nanoparticelle risulta discreta, come possiamo vedere dalla tabella sottostante:

Trattamento	Perdita in peso %
Non trattato	18,94
Nanoparticelle SiO_2	8,28
Nanoparticelle $\text{Ca}(\text{OH})_2$	5,18
Nanoparticelle $\text{Sr}(\text{OH})_2$	4,18
Silicato di etile	3,54

Ancora una volta il silicato d'etile si dimostra il consolidante più efficiente, con una perdita % in peso di circa un quinto rispetto al provino non trattato, mentre i sistemi



C.T.S. S.R.L.
VIA PIAVE, 20/22 - 36077 **ALTAVILLA VICENTINA (VICENZA)**
TEL. +39 0444 349088 (4 linee r.a.) - FAX +39 0444 349039
www.ctseurope.com - E-mail: cts.italia@ctseurope.com - P. IVA IT02443840240

FILIALI:

VIA G. FANTOLI, 26 - 00149 **ROMA** - TEL. 06 55301779 (2 linee r.a.) - FAX 06 5592891
VIA L. GORDIGIANI, 54 int. A1-A2 - 50127 **FIRENZE** - TEL. 055 3245014 (2 linee r.a.) - FAX 055 3245078
VIA B. GROCE, 129 - 80026 **CASORIA (NA)** - TEL. 081 5846604 (2 linee r.a.) - FAX 081 5844805
VIA POPOLI, 15 - 06039 S. MARIA IN VALLE - **TREVI (PG)** - TEL. 0742 381027 - FAX 0742 386413
VIA A. F. STELLA, 5 - 20125 **MILANO** - TEL. 02 67493225 (2 linee r.a.) - FAX 02 67493233
VIA A. GRAMSCI, 3/A - 95030 **GRAVINA DI CATANIA (CT)** - TEL. 095 7441565 - FAX 095 7442954



nanoparticellari oscillano tra un quarto e la metà della perdita in peso rispetto a quella subita dall'originale.

D'altro canto le nanoparticelle lasciano la pietra più permeabile al vapor d'acqua, rispetto al silicato d'etile, come è chiaro dalla tabella sottostante, riportante la variazione di permeabilità al vapor rispetto alla pietra non trattata.

Trattamento	Diminuzione permeabilità %
Nanoparticelle SiO ₂	14.5
Nanoparticelle Ca(OH) ₂	24.8
Nanoparticelle Sr(OH) ₂	18.3
Silicato di etile	43.1

Le misure SEM-EDX hanno dimostrato ancora una volta che il silicato d'etile permea in profondità i provini, mentre la percentuale di silice depositata dalle nanoparticelle è rilevante solo in superficie, ovvero entro un millimetro di profondità. Questo risultato concorda con il noto limite delle nanoparticelle, già riscontrato per quelle di idrossido di calcio.

Conclusioni

Il silicato d'etile si conferma l'unico sistema realmente capace di penetrare in profondità, e di impartire un buon livello di consolidamento anche su un substrato lapideo a matrice carbonatica come la Pietra di Lecce. Le nanoparticelle possono essere considerate una valida alternativa, ma il loro effetto è limitato al primo millimetro del materiale lapideo.

Tali risultati dovranno essere messi a confronto con futuri studi su pietre a matrice silicatica, come le arenarie, di cui vi terremo informati nei prossimi numeri del Bollettino CTS..

Bibliografia

Licchelli M., Weththimuni M., Zanchi C.; "Nanoparticles For the consolidation of Lecce Stone", Atti del XXIV Congresso Nazionale della Società Chimica Italiana, Lecce, 11-16 settembre 2011.



C.T.S. S.R.L.
VIA PIAVE, 20/22 - 36077 **ALTAVILLA VICENTINA (VICENZA)**
TEL. +39 0444 349088 (4 linee r.a.) - FAX +39 0444 349039
www.ctseurope.com - E-mail: cts.italia@ctseurope.com - P. IVA IT02443840240



FILIALI:
VIA G. FANTOLI, 26 - 00149 **ROMA** - TEL. 06 55301779 (2 linee r.a.) - FAX 06 5592891
VIA L. GORDIGIANI, 54 int. A1-A2 - 50127 **FIRENZE** - TEL. 055 3245014 (2 linee r.a.) - FAX 055 3245079
VIA B. CROCE, 129 - 80026 **CASORIA (NA)** - TEL. 081 5846604 (2 linee r.a.) - FAX 081 5844805
VIA POPOLI, 15 - 06039 S. MARIA IN VALLE - **TREVI (PG)** - TEL. 0742 381027 - FAX 0742 386413
VIA A. F. STELLA, 5 - 20125 **MILANO** - TEL. 02 67493225 (2 linee r.a.) - FAX 02 67493233
VIA A. GRAMSCI, 3/A - 95030 **GRAVINA DI CATANIA (CT)** - TEL. 095 7441565 - FAX 095 7442954

Nano Estel come consolidante

L'applicazione di nanoparticelle di silice ad azione consolidante non è nuova: già alcuni studi furono pubblicati in Germania, ed un restauratore italiano di lingua tedesca come Martin Pittertschatscher le aveva applicate con buoni risultati per il consolidamento di un intonaco molto poroso, associandole a nanocalci per velocizzarne il tempo di presa [1].

Non possiamo pensare alle nanosilici come ad un sostituto del silicato d'etile, che per le dimensioni a livello molecolare è ancora più penetrante. Il livello di penetrazione di una nanosilice è per forza di cose molto inferiore, trattandosi di particelle vere e proprie, per quanto "nane".

E' invece ragionevole pensare al Nano Estel in quelle situazioni in cui il consolidamento con silicato d'etile è improponibile (tempi di cantierizzazione brevi incompatibili con le 3-4 settimane di reazione indispensabili per il silicato di etile, oppure temperature inferiori ai 10°C, oppure – caso ancor più importante – supporti leggermente umidi). Infatti Nano Estel presenta un tempo di presa ridotto (3-4 giorni), ed essendo una dispersione acquosa non soffre i problemi ben noti del silicato d'etile legati alla presenza di acqua libera (di risalita, di condensa, pioggia....). Proprio in una situazione come questa sono state applicate con successo le nanosilici: si trattava di una porzione di acquedotto romano nella zona di Sesto Fiorentino

I primi dati sui test comparativi con silicato d'etile ci dicono che la riduzione di permeabilità al vapor d'acqua è minima, addirittura inferiore al silicato.

Si ricordi che si tratta di un prodotto concentrato, al 30% di secco, da diluire con acqua demineralizzata fino a portare la percentuale di materia attiva al 10-15%.

Per quanto riguarda l'applicazione su pitture murali è necessaria un'attenta valutazione, date le limitate conoscenze attuali, ed in particolare considerando l'alcalinità di alcuni tipi di nanosilici, come il Nano Estel.

Un recente studio su provini che simulano affreschi deteriorati [2] ha mostrato come siano fondamentali le condizioni applicative e soprattutto la porosità del supporto su cui si vanno ad applicare le nanosilici. Infatti da un confronto con nanocalci e microdispersioni acriliche si evidenziava per tutti i prodotti una riduzione di assorbimento d'acqua, ed un ricompattamento dello strato pittorico.

Conclusioni

Per quanto si tratti di un materiale ancora poco studiato, le prime risultanze sono incoraggianti, e come per tutte le nuove sostanze sono richiesti test di prova più accurati di quanto si possa fare utilizzando prodotti ben noti, specialmente per valutare:

- il grado dell'effetto rinforzante che si vuole ottenere;
- la quantità di materiale da impiegare (ovvero il rapporto di diluizione);
- l'assenza di variazioni cromatiche sul materiale lapideo trattato.

Non è infine da trascurare il fattore sicurezza dato che, trattandosi di una dispersione acquosa, **NANO ESTEL** non è infiammabile e non presenta simboli di tossicità, con conseguente riduzione dei fattori di rischio in laboratorio e su cantiere, e riduzione dei costi di trasporto e stoccaggio.



C.T.S. S.R.L.
VIA PIAVE, 20/22 - 36077 **ALTAVILLA VICENTINA (VICENZA)**
TEL. +39 0444 349088 (4 linee r.a.) - FAX +39 0444 349039
www.ctseurope.com - E-mail: cts.italia@ctseurope.com - P. IVA IT02443840240

FILIALI:

VIA G. FANTOLI, 26 - 00149 **ROMA** - TEL. 06 55301779 (2 linee r.a.) - FAX 06 5592891
VIA L. GORDIGIANI, 54 int. A1-A2 - 50127 **FIRENZE** - TEL. 055 3245014 (2 linee r.a.) - FAX 055 3245078
VIA B. CROCE, 129 - 80026 **CASORIA (NA)** - TEL. 081 5846604 (2 linee r.a.) - FAX 081 5844805
VIA POPOLI, 15 - 06039 S. MARIA IN VALLE - **TREVI (PG)** - TEL. 0742 381027 - FAX 0742 386413
VIA A. F. STELLA, 5 - 20125 **MILANO** - TEL. 02 67493225 (2 linee r.a.) - FAX 02 67493233
VIA A. GRAMSCI, 3/A - 95030 **GRAVINA DI CATANIA (CT)** - TEL. 095 7441565 - FAX 095 7442954

SINCERT



Nel prossimo Bollettino CTS sarà descritta l'applicazione di Nano Estel come **legante**.

Bibliografia

1. Camaiti M., Dellantonio G., Pittertschatscher M.; "Restauro dello stemma affrescato del Cardinale Bernardo Cles presso il Castello del Buonconsiglio a Trento: nuove soluzioni per il consolidamento di intonaci dipinti distaccati dal supporto murario" Scienza e Beni Culturali XXIV, Bressanone, 2008.
2. Costa E., Dei L., Gaetani M.C., Giovagnoli A., Ioele M. "Studio di consolidanti nanometrici per il consolidamento della pellicola pittorica dei dipinti murali" Atti Convegno IGIC, Cremona, 2007.



C.T.S. ESPAÑA

Productos y Equipos para la Restauración, S.L.
C/. Monturiol, 9 - Pol. Ind. San Marcos
28906 GETAFE (Madrid)
Tel.: +34 91 601 16 40 (4 líneas) - Fax: +34 91 601 03 33
www.ctseurope.com · E-mail: cts.espana@ctseurope.com

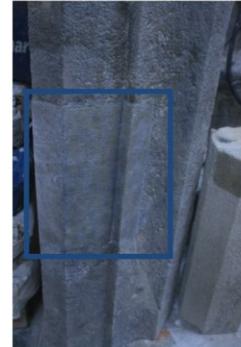
USOS NANO ESTEL:

1.-Como aglutinante de pigmentos naturales.

Cimborrio de la Catedral de Barcelona: para veladuras sobre material pétreo de nueva fábrica y reintegraciones cromáticas de injertos.



injertos y nueva fábrica



reintegración de injertos



RESPUESTA:

- Muy buena disolución de los pigmentos naturales en el medio, lo que nos da una buena penetrabilidad de la veladura. Se han realizado pruebas de resistencia mediante fricción y aporte de humedad sin observar desgastes de color ni alteraciones cromáticas. Las mismas pruebas realizadas con silicato de etilo (Estel 1000) nos dejaban restos de pigmentos en superficie.
- Secado rápido incluso en ambientes húmedos donde el secado es escaso y lento.
- Una vez seco no se observa alteración cromática, lo que reduce el número de aplicaciones y por tanto los tiempos de reintegración cromática.
- Se pueden aplicar varias capas a pincel o pulverizador obteniendo en todas la misma penetración y resistencia.
- Disolución en medio acuoso, por tanto no produce emisiones tóxicas.



C.T.S. ESPAÑA
Productos y Equipos para la Restauración, S.L.
C/. Monturiol, 9 - Pol. Ind. San Marcos
28906 GETAFE (Madrid)
Tel.: +34 91 601 16 40 (4 líneas) - Fax: +34 91 601 03 33
www.ctseurope.com · E-mail: cts.espana@ctseurope.com

2. Como consolidante:

Sobre soporte pétreo (piedra arenisca). Capilla de los Sastres. Catedral de Tarragona.

Sobre piedra muy pulverulenta (4 mm de capa disgregada)



Sobre piedra policromada



Tensiones creadas con una proporción 1:1



RESPUESTA:

- Debido al alto grado de disgregación de la piedra se aplica mediante proyección atomizada con pulverizadores aerógrafos. Se aplican de 3 a 4 capas en una proporción 1/1. La absorción es muy rápida, posiblemente debido a la pulverulencia de la capa superficial y al alto nivel de vaporización en cada aplicación pero no al nivel de penetración del producto.
- Sobre la piedra policromada la absorción no es tan rápida. Después de la aplicación se observan pequeñas acumulaciones depositadas en superficie en forma de brillos.



C.T.S. ESPAÑA

Productos y Equipos para la Restauración, S.L.
C/. Monturiol, 9 - Pol. Ind. San Marcos
28906 GETAFE (Madrid)
Tel.: +34 91 601 16 40 (4 líneas) - Fax: +34 91 601 03 33
www.ctseurope.com · E-mail: cts.espana@ctseurope.com

- Cuando seca se crean tensiones rompiendo la superficie en forma de cazoletas y gotas. Para evitar



Tensiones creadas sobre superficie muy pulverulenta-4mm

estas tensiones se realizan pruebas con una proporción de 1:3 (nano estel:H2O)) aplicando un máximo de 3 capas para evitar mayor aportación de humedad.

- Igualmente se producen tensiones aunque las cazoletas formadas son de menor tamaño.
- Sobre la superficie menos disgregada las tensiones formadas ya no adoptan forma de cazoleta ni de gota de agua. Las formas de gota de agua se originan en paramentos verticales y con mayor Para hacer comparativos se realizan las mismas pruebas con silicato de

etilo (Estel 1000) en proporción 1:1 en W.S., obteniendo una mejor respuesta tanto en nivel de penetración como de consolidación.



Tensiones creadas sobre superficie pulverulenta inferior a 4mm

CONCLUSIONES:

En soportes donde sea necesaria una mayor penetrabilidad, el silicato de etilo proporciona mejores resultados que el Nano Estel.

En superficies pulverulentas el Nano Estel no penetra, acumulándose y creando tensiones que rompen la superficie.

Posiblemente su uso sea más adecuado para capas pictóricas finas y en aquellos soportes donde solo sea necesaria una consolidación muy superficial.

ANEXO 2

Estudio de revisión bibliográfica en cuando a materiales tratados

A2.1. Conservación de papel

En el campo de la conservación del papel, cabe destacar que el Instituto del Patrimonio Cultural de España (IPCE) ha participado en el proyecto **Nanoforart**, proyecto que se basa en la investigación de las propiedades de la materia a nivel nano, donde trabajan científicos y restauradores-conservadores. El objetivo de este proyecto es el desarrollo y la experimentación con nuevos nanomateriales para la conservación de obras y su comportamiento a lo largo del tiempo.

Otra referencia sería el artículo ***Photodegradation of celluloid used in museum artifacts***¹, donde se han analizado las consecuencias de la fotodegradación del celuloide en la modificación de las propiedades del material. Se explican varias técnicas para el control de la degradación acelerada provocada por la exposición a la luz. El objetivo fue relacionar la modificación de las propiedades en varios niveles de investigación, desde las propiedades moleculares hasta la degradación de las propiedades macroscópicas. La modificación de la estructura química fue seguida por análisis de infrarrojos y UV visibles. Se realizaron mediciones de brillo y color, así como la caracterización de las propiedades mecánicas de la superficie mediante microdureza y microscopía de fuerza atómica (AFM). Los resultados muestran que la pérdida de brillo y la disminución de las propiedades mecánicas son el resultado de una combinación de la pérdida progresiva de plastificante y las reacciones de escisión de cadena. Estos desarrollos fueron explicados a la luz de las modificaciones de la estructura química. Se establecieron correlaciones cruzadas cuantitativas de la química de degradación con propiedades físicas críticas para el rendimiento.

¹ Bussiere, P.O., Gardette, J.L., Sanderine, T. (2014). Photodegradation of celluloid used in museum artifacts. *Polymer Degradation and Stability* 107. P.246-254.

A2.2. Conservación de piedras

En el caso de las piedras, en el *12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone* se presentó el artículo ***The evaluation of nanosilica performance for consolidation treatment of an highly porous calcarenite***², el uso de nanomateriales es un potencial en este campo y donde, teniendo en cuenta requisitos específicos como la eficacia, la nocividad y la durabilidad, expone si son útiles.

Este artículo informa sobre la actividad experimental relativa a la aplicación de un producto a base de nanosilica para la consolidación de piedras que tienen una alta porosidad. El estudio trata sobre la evaluación de los métodos adecuados y las cantidades de producto que se aplicarán y la determinación de varios requisitos básicos para evaluar las propiedades de la piedra tratada, como la distribución de la superficie y la profundidad de penetración dentro de la red porosimétrica. Se concluyó que Paraloid B72 y Rhodorsil RC80 modificados con nanosilica y nanotitania han demostrado una mejora apreciable de los rendimientos conservadores en las muestras analizadas y el mejor comportamiento, en términos de capacidad de protección y durabilidad de la degradación,

Un ejemplo de conservación se muestra en el estudio ***Prove di consolidamento di calcestruzzo romano***³, donde se estudia la conservación de un acueducto con dos tratamientos diferentes compuestos por nanosilicio.

En el caso de conservación del marfil, encontramos el artículo ***One-Step Synthesis of Collagen Hybrid Gold Nanoparticles and Formation on Egyptian-like Gold-Plated Archaeological Ivory***⁴, que demostró que se pueden borrar manchas de marfil típicos de este material, con el uso de nanopartículas de oro híbridas l

² Calia, A., Masieri, M., Baldi, G., Mazzotta, C. (2012). The evaluation of nanosilica performance for consolidation treatment of an highly porous calcarenite. *National Research Council - Institute of Archaeological Heritage*.

³ Lucherini, B. (-). Prove di consolidamento di calcestruzzo romano.

⁴ Spadavecchia, J., Apachain, E., Abéric, M., Fontan, E., Reiche, I. (2014). One-Step Synthesis of Collagen Hybrid Gold Nanoparticles and Formation on Egyptian-like Gold-Plated Archaeological Ivory. *Angewandte Chemie*, V.53. p.8363-8366.

A.2.3. Conservación de cerámicas

En 2009 se publicó el artículo *Advantages and limitations of OM, SEM, TEM and AFM in the study of ancient decorated pottery*⁵ donde se exponen las capacidades y limitaciones de estas técnicas sobre una capa de pigmento a escala micro y nano en una cerámica pre-hispánica. Se concluye que el uso de diversas microscopías es una forma poderosa de determinar la estructura de la superficie y la composición química de los objetos arqueológicos.

El propósito del artículo ***Investigation of crushed brick-matrix interface in lime-based ancient mortar by microscopy and nanoindentation***⁶ es verificar las mediciones previas y cuantificar las propiedades elásticas de la zona de transición interfacial (ZTI) entre los fragmentos de ladrillos triturados y la matriz circundante mediante nanoindentación, complementada por investigaciones de microscopía. Para lograr ese objetivo, se investigó una muestra de mortero antiguo de una iglesia bizantina tardía. El análisis elemental reveló una mayor cantidad de sílice y alúmina en la vecindad de fragmentos de ladrillo en relación con la composición de la matriz. Además, la nanoindentación encontró un aumento de la rigidez.

Por último, el artículo ***TiO₂ and SiO₂ nanoparticles film for cultural heritage: Conservation and consolidation of ceramic artifacts*** muestra un nuevo método para la consolidación de artefactos cerámicos utilizando nanopartículas de SiO₂ y TiO₂, en el que se estudió a influencia de las nanopartículas en el proceso de restauración basado en diagnósticos de luminiscencia y técnicas de datación. Se concluyó que hay una fuerte influencia de las nanopartículas en la emisión de luminiscencia de los artefactos y luego en el proceso de datación por termoluminiscencia para cerámicas restauradas.

⁵ Arenas, J., Velazquez, Y., Alva, A., Rivera, M. (2009). Advantages and limitations of OM, SEM, TEM and AFM in the study of ancient decorated pottery. *Applied Physics A* 98 p.617-624.

⁶ Nezerka, J. Nemecek, J., Slizkova, Z., Tesarek, P. Investigation of crushed brick-matrix interface in lime-based ancient mortar by microscopy and nanoindentation. *Science Direct (Cement & Concrete Composites* 55). P.122-128.

A.2.4. Conservación de madera

En la conservación de piezas de madera se ha de tener en cuenta que sus propiedades influyen mucho en la conservación. Por eso, en el artículo ***A nano to macroscale study on structure-mechanics relationships of archaeological oak***⁷ se realiza una investigación sobre la utilización de datos micro estructurales para estimar las propiedades mecánicas de la madera. El análisis presentado permitió conocer las propiedades mecánicas de la madera de roble arqueológica de la nave Oseberg tanto a nivel macroscópico como microscópico, y su relación con los efectos microestructurales de la degradación. En un próximo paso, este conocimiento puede usarse para construir modelos multiescala que permitan predecir el comportamiento mecánico de muestras históricas de madera a partir de sus datos químicos y morfológicos.

Por otro lado, existen multitud de investigaciones sobre la madera del barco Mary Rose (Barco de guerra del 1511). El artículo ***Ionic nanoparticles in heritage conservation; treatments for the Mary Rose timbers***⁸ se expone un método potencial para la des-acidificación de la madera arqueológica con registro de agua a través de un tratamiento con nanopartículas alcalinas. Para proporcionar información sobre el proceso, se ha medido la penetración de nanopartículas de carbonato de estroncio en bloques de roble fresco a partir de dispersiones de agua y propanol. Los estudios de absorción de rayos X muestran que los sulfatos de hierro en la madera se convierten en siderita y goetita, eliminando el potencial de formación de ácido sulfúrico.

El artículo ***Wood preservation with gold hydroxyapatite system***⁹ propone un nuevo sistema de hidroxiapatita de oro (AuHAp), que probado en muestras de madera de avellana (especímenes jóvenes y de edad avanzada), se lanza como una nueva solución para la conservación de algunos artefactos de madera

⁷Bader, T., de Borst, K., Fackler, K., Ters, T., Braovac, S. (2013) A nano to macroscale study on structure-mechanics relationships of archaeological oak. *Cultural Heritage* 14. P.377-388.

⁸ Chadwick, A., Schofield, E., Jones, M., Cibin, G., Mosselmans, J. (2012) Ionic nanoparticles in heritage conservation; treatments for the Mary Rose timbers. *Solid State Ionics* V.225 p.742-746.

⁹ Rodica-Mariana, I., Nnamdi, N., Teodorescu, S. (2018). Wood preservation with gold hydroxyapatite system. *Heritage Science* V6. P.2050-7445

A.2.5. Conservación de pinturas

Poder disponer de alguna técnica que permita obtener las propiedades mecánicas de pinturas antiguas es un tema importante para la conservación y restauración. En este caso, en el artículo ***Nanoindentation and the micromechanics of Van Gogh oil paints***¹⁰, se ha usado nanoindentación donde se han caracterizado muestras submilimétricas recuperadas de la restauración de dos pinturas de Van Gogh y se han comparado los resultados con muestras de pintura reconstruida. Todos estos resultados apuntan a un impacto significativo del envejecimiento a largo plazo, de manera que es difícil de predecir en nuestro estado actual de comprensión. Con esto, se demuestran que la nanoindentación es una herramienta muy adecuada para mejorar el conocimiento de la mecánica de pintura artística y el envejecimiento.

En el artículo ***Nanoparticles for Cultural Heritage Conservation: Calcium and Barium Hydroxide Nanoparticles for Wall Painting Consolidation***¹¹ se expone que las nanopartículas de calcio e hidróxido de bario ofrecen una herramienta versátil y altamente eficiente para combatir los principales procesos de degradación que alteran las pinturas murales. Un claro ejemplo de la eficacia y potencialidad de la nanotecnología está representado por la conservación 'in situ' de pinturas murales mayas en el área arqueológica en Calakmul (México).

A.2.6. Conservación restos humanos

La piel protege al cuerpo de los patógenos y la degradación. Por otro lado, y tal como se expone en el artículo ***Nanostructure and mechanics of mummified type I collagen from the 5300-year-old Tyrolean Iceman***¹² la piel momificada es extremadamente resistente a la descomposición. Sin embargo, las influencias externas o la acción de los

¹⁰ Salvant, J., Barthel, E., Menu, M. (2011) Nanoindentation and the micromechanics of Van Gogh oil paints. *Applied Physics a* (104). P.509-515.

¹¹ Giorgi, R., Ambrosi, M., Toccafondi, N., Baglioni, P. (2010). Nanoparticles for Cultural Heritage Conservation: Calcium and Barium Hydroxide Nanoparticles for Wall Painting Consolidation. *Chemistry European Journal (Volume 16, Issue 31)*. P.9374-9382.

¹² Janko, M., Zink, A., Gigler, A., Heckl, W., Stark, R. (2010). Nanostructure and mechanics of mummified type I collagen from the 5300-year-old Tyrolean Iceman. *Proceedings of the Royal Society (V277)*. P-2301-2309.

microorganismos, pueden degradar el tejido conectivo y dejar abierto el tejido subyacente. Para determinar el grado de preservación del tejido en la piel humana momificada y, en particular, la razón de su durabilidad, se investigó la integridad estructural de su proteína principal, el colágeno tipo I. Por otro lado, hasta el momento, pocos estudios se han centrado en las relaciones de función mecánica-mecánica de nanoescala de dientes humanos alterados por tratamiento químico o térmico. Se piensa que la respuesta de los tejidos dentales al tratamiento térmico está fuertemente afectada por el tamaño cristalino del mineral, su disposición espacial y la orientación preferida. En el estudio, ***Structure-mechanical function relations at nano-scale in heat-affected human dental tissue***¹³, se utilizaron técnicas de dispersión de rayos X de ángulo pequeño y granular basadas en sincrotrón (SAXS / WAXS) para investigar las alteraciones microestructurales (grosor cristalino medio, perfección cristalina y grado de alineación) de la dentina afectada por el calor y esmalte en dientes dentales humanos.

A.2.7. Artículos sobre problemas en la consolidación

- Hydroxide nanoparticles for cultural heritage: Consolidation and protection of wall paintings and carbonate materials. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979712011150>.

El objetivo de la presente contribución es proporcionar una descripción actualizada sobre la síntesis y preparación de sistemas coloidales adaptados a la consolidación y protección de pinturas murales, emplastos y piedras, destacando las mejoras más recientes.

- Nanomaterials in art conservation, <https://www.nature.com/articles/nnano.2015.38> Enfrentar la degradación del patrimonio cultural requiere un esfuerzo global. Se hace un llamamiento a todos los científicos que investigan sobre materiales para que desarrollen nuevos nanomateriales y métodos para la preservación de obras de arte.

¹³ Sui, T., Sandholer, M., Le Bourhis, E., Baimpas, N., Landini, G., Korsunsky, A. (2014). Structure-mechanical function relations at nano-scale in heat-affected human dental tissue. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials* 32. P-113-124

ANEXO 3

Estudio del arte sobre materiales y nanomateriales utilizados en la consolidación de piezas arqueológicas

A.3.1. Consolidantes a base de nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Uno de los consolidantes inorgánicos que más se utilizan, son los productos basados en nanopartículas de hidróxido cálcico, debido a su compatibilidad con una gran parte de materiales de construcción. . El hidróxido de calcio es uno de los productos más antiguos utilizados en la construcción, principalmente como un aglutinante en pinturas murales o como producto consolidante junto con otros materiales como la tierra. Se puede usar para restaurar la pérdida de cohesión al rellenar la porosidad de las piedras calcáreas, pero este enfoque ha resultado en muchos casos insatisfactorio por la pobre penetración de la disolución dentro del material de piedra y su incapacidad para lograr la consolidación completa del área dañada del material.

Los nuevos productos basados en nanopartículas pueden modificar sus propiedades y utilizarse en la protección y consolidación de geomateriales. Sin embargo, es importante evaluar si sus características son compatibles o no ya que, como todos los productos utilizados en tratamientos de consolidación de nanopartículas, diferentes agentes influyen en su estabilidad y pueden, en un momento dado, alterar sus propiedades específicas, como la humedad relativa, cambios de temperatura o su estabilidad con el tiempo. Las diferencias en el proceso de carbonatación en las nanopartículas están asociadas con varios factores, entre los que se encuentran la presencia de CO_2 en el medio ambiente y la presencia de agua (fase líquida o vapor) como acelerador del proceso, que produce diferencias en la nucleación y crecimiento de diferentes polimorfos de carbonato de calcio. Este comportamiento afecta la reactividad de los minerales, su cristalinidad y las propiedades de porosidad y petrofísicas de la superficie de la piedra a la que se ha aplicado nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

El progreso en el uso de productos de consolidación basados en nanopartículas de hidróxido de calcio ha aumentado en los últimos años. Uno de los objetivos principales

ha sido mejorar sus propiedades para garantizar el éxito del proceso, incluido el control de la morfología y el tamaño de las nanopartículas, la velocidad y el efecto de la carbonatación en el crecimiento de cristales, el grado de cristalinidad, la penetración, profundidad, concentración de la solución, aditivos, catalizadores o disolventes y solubilidad.

Uno de los principales factores que han demostrado ser la clave para producir la carbonatación ha sido el efecto de la humedad relativa. La reacción de carbonatación produce diferentes polimorfos de carbonato de calcio, que tienen diferente estabilidad y morfología. Cuando se trata de aplicar en el sustrato pedregoso, el comportamiento es diferente dependiendo de la humedad relativa. Por lo tanto, en ambientes secos es más lento dando lugar a carbonato de calcio de baja cristalinidad. Sin embargo, no es lo mismo en ambientes húmedos donde la carbonatación es más rápida.

Uno de los resultados del tratamiento con nanopartículas Ca(OH)_2 con Calosil®, un producto comercial, que fue aplicado a piedras de dolomita de Redueña (España). Cuando se aplica en baja concentración puede resultar en un método natural, compatible con las características del sustrato, sin daños secundarios en la piedra, siendo un método eficaz para mejorar la durabilidad de las piedras de carbonato.

Este tratamiento, requiere de un estudio previo de compatibilidad mineralógica y química entre el producto y la piedra para evitar el desarrollo de neomineralizaciones no estéticas en la piedra. Por lo tanto, un control mineralógico y textural puede diagnosticar tempranamente las patologías desarrolladas como resultado de la ausencia de tratamientos adecuados.

A.3.2. Productos a base de nanopartículas de Mg(OH)_2

La dolomía, que es una roca sedimentaria compuesta básicamente de dolomita, representa uno de los materiales más utilizados en la historia de la construcción. El daño experimentado por estos materiales genera una pérdida significativa de cohesión interna que hace necesaria la aplicación de productos consolidados.

La dolomitización, que es el proceso por el que una roca originariamente de carbonato cálcico se convierte total o parcialmente en carbonato cálcico magnésico, es otro riesgo que surge como resultado del uso de nanopartículas de hidróxido de calcio para la consolidación de la dolomía.

La acción consolidante de este tipo de nanopartículas se basa en su reacción de carbonatación en presencia de CO_2 y humedad relativa, lo que resulta en la precipitación de carbonato de magnesio ($\text{Mg}(\text{CO}_3)$). La consolidación de la dolomía se puede lograr a través de Aplicación de dispersiones de nanopartículas mixtas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Para obtener una consolidación duradera, se han aplicado hidróxidos mixtos de calcio y magnesio, obtenidos por tratamiento termo mecánico de cal y por reacción de fase homogénea, respectivamente.

A.3.3. Productos a base de nanopartículas de $\text{Ba}(\text{OH})_2$

El hidróxido de bario ($\text{Ba}(\text{OH})_2$) se ha usado como un producto consolidante para los cálculos de carbonato durante décadas y representa una alternativa potencial al hidróxido de calcio, dada su solubilidad en agua. La acción de consolidación del hidróxido de bario se basa en su reacción de carbonatación con el dióxido de carbono, que resulta en la formación de carbonato de bario (BaCO_3).

Una de las desventajas más importantes de usar $\text{Ba}(\text{OH})_2$ como producto consolidante es su baja capacidad de penetración en el material. La aplicación de solución de hidróxido de bario permite la consolidación de la piedra se sugiere por el uso de formulaciones mixtas de nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y $\text{Ba}(\text{OH})_2$ para la preconsolidación de superficies extremadamente afectadas por sulfatos.

Por otro lado, el hidróxido de bario también se ha aplicado como material aditivo en los morteros de conservación por que la formación de fases de bario dentro de la masa del aglutinante de cal podría aumentar la durabilidad de los morteros de conservación.

A.3.4. Productos a base de nanopartículas de Sr(OH)₂

Las nanopartículas de hidróxido de estroncio Sr(OH)₂ se usa como producto consolidante y también como agente desulfatante para piedras, morteros y pinturas murales. Por otra parte, también se ha estudiado que el uso de nanopartículas de Ca(OH)₂ y Sr(OH)₂ para la consolidación de calizas bioclásticas (piedra de Lecce) y su rendimiento de durabilidad, exponiendo las muestras de piedra tratada a la prueba de cristalización de sal. Se ha concluido que una acción consolidada satisfactoria por lo que el tratamiento con nanopartículas de Ca(OH)₂ y Sr(OH)₂ fue capaz de aumentar la resistencia de la piedra al envejecimiento.

Además, el rendimiento del tratamiento basado en las nanopartículas de Ca(OH)₂ y Sr(OH)₂ mediante cepillado da como resultado una penetración más profunda y una distribución más homogénea del nanomaterial consolidante en el sustrato de piedra.

A.3.5. Productos a base de nanopartículas de SiO₂

Recientemente, han sido realizados estudios sobre el comportamiento de las dispersiones de sílice comerciales a base de agua, con diferentes radios promedios (de 55 a 9 nm), como productos de consolidación en piedra caliza. Algunos estudios, han revelado una baja profundidad de penetración de las dispersiones de nanosilica en la matriz de piedra (2 mm) y la tendencia de las nanopartículas de sílice a formar una capa de xerogeles, que se obtiene cuando la fase líquida de un gel se elimina por evaporación, en la superficie de la piedra.

Propusieron que un tratamiento previo de la superficie de la piedra con etanol podría reducir las tensiones de la superficie de la piedra, mejorando la profundidad de penetración y dando como resultado una mejor acción de consolidación. Además, se estudió la influencia de la humedad relativa en el producto comercial Nanoestel®, basado en una solución acuosa de nanopartículas de SiO₂ coloidal, y su acción de consolidación sobre areniscas bioclásticas (calcareniticas). Se ha demostrado que su acción consolidante depende fuertemente de la humedad relativa. Por lo tanto, en comparación con el tratamiento realizado a una humedad relativa más alta (90% HR), el tratamiento a una humedad relativa más baja (40%) mostró una mayor eficiencia y

menos cambios adversos, mostrando menor cambio cromático y evitando la capa agrietada sobre la superficie de piedra. Además, se evaluó la efectividad de los tratamientos de consolidación basados en una suspensión de nanosilica en agua y silicato de etilo dispersado en un disolvente orgánico aplicado sobre una roca piroclástica. Se concluyó que los consolidantes aumentaron la resistencia de las rocas contra la cristalización de la sal.

A pesar de que el agente de consolidación basado en silicato de etilo demuestra más reactividad que otros, las medidas de cohesión revelaron pocas diferencias entre los productos. Los valores porosos y la distribución de los morteros tratados y no tratados evidenciaron una mayor capacidad de penetración de la sílice coloidal debido a sus pequeñas dimensiones. Además, la investigación de la ciencia de los materiales cementosos a nivel nanoatómico es un tema de investigación importante. En este campo, se ha demostrado que la incorporación de nano sílice en los morteros de cemento mejora la durabilidad y la sostenibilidad de los materiales a base de cemento, debido a su mayor reactividad y área de superficie específica, lo que resulta en un alto grado de actividad puzolánica, es decir, que tiene capacidad para reaccionar con el hidróxido de calcio para formar compuestos hidráulicos similares a los que se generan durante la hidratación del clinker del cemento.¹⁴

A.3.7. Productos a base de nanopartículas de Calcio

Los productos consolidados a base de alcóxidos metálicos, que son compuestos del tipo ROM, siendo R un grupo alquilo, O un átomo de oxígeno y M un ion metálico u otro tipo de catión, se han propuesto recientemente. Es bien sabido que los alcóxidos de calcio reaccionan en presencia de humedad atmosférica y dióxido de carbono para precipitar carbonatos metálicos nanoestructurados y alcoholes. La limitación de usar estos alcóxidos como producto consolidante es su escasa solubilidad y volatilidad, lo que resulta en una baja cantidad de carbonatos precipitados en cada aplicación.

¹⁴Comportamiento puzolánico.(2018)
https://es.wikipedia.org/wiki/Comportamiento_puzol%C3%A1nico

Recientemente, y con el objetivo de aumentar la solubilidad y la estabilidad en los alcóxidos metálicos, se han sintetizado alcóxidos que han determinado una fuerte influencia de los precursores de alcóxido en las relaciones de vaterita / calcitas resultantes generadas en contacto con la atmósfera. Además, la eficacia potencial de los alcóxidos como producto consolidante se probó en mármol de Carrara mediante mediciones de ultrasonido. Por último, se ha determinado un uso inadecuado de este tipo de alcóxidos aplicados a sustratos de piedra debido al bajo grado de cristalinidad de los recubrimientos obtenidos y la carbonatación sin éxito de los alcóxidos de Mg en la fase requerida de magnesita.

A.3.8. Productos a base de nanopartículas de Hidroxiapatita

Se ha aplicado HAP (Hidroxiapatita) para la consolidación de calizas, mármoles y areniscas con diferentes contenidos de carbonato. Este producto no se introduce directamente en el material de piedra, pero se forma por la reacción entre los iones de fosfato provenientes de una solución acuosa de hidrogenofosfato de diamonio (DAP) aplicada a la piedra. Entre sus ventajas, HAP ha demostrado una buena compatibilidad con la estructura cristalina y los parámetros de red de la calcita. Gracias a su baja viscosidad, este producto consolidante acuoso puede penetrar profundamente en la piedra, generando una mejora significativa en las propiedades mecánicas. Una comparación con TEOS (Tratamiento Superficial por Tetraetoxisilano), muestra cómo las muestras tratadas con hidroxiapatita presentaron un aumento en el módulo elástico dinámico y una resistencia a la tracción sustancialmente similar a la alcanzada por las tratadas con TEOS. Sin embargo, a diferencia de las muestras consolidadas con TEOS, las piedras tratadas con hidroxiapatita experimentaron variaciones muy bajas en la porosidad y la distribución del tamaño de los poros, lo que llevó a una variación sustancial en la tasa de absorción de agua y una pequeña disminución en la permeabilidad al vapor de agua. Por otro lado, el HAP ha sido probado como un tratamiento protector para el mármol contra la corrosión por lluvia ácida, mostrando una mejora en la resistencia del mármol a la disolución.

Recientemente, se ha llevado a cabo el papel de la técnica de aplicación en la efectividad de HAP para la piedra caliza. Esta aplicación metodológica indujo una

mejora mecánica significativa de las calizas con alteraciones microestructurales, físicas y cromáticas limitadas. Además, se ha investigado sobre la efectividad y la compatibilidad del tratamiento con hidroxiapatita para la piedra caliza, en comparación con el silicato de etilo. Los investigadores concluyeron que la hidroxiapatita pudo superar algunas limitaciones del silicato de etilo (principalmente, prolongando el tiempo de curado y la compatibilidad), siendo un producto consolidante muy prometedor de calizas porosas. También evaluaron la durabilidad del tratamiento con HAP para los ciclos de humedecimiento, secado, congelación y descongelación de la sal, en comparación con los silicatos de etilo. Sus resultados mostraron al HAP como una mejor opción para la consolidación de piedra caliza en comparación con los silicatos de etilo. Las muestras tratadas con HAP sufrieron menos deterioro en las propiedades originales que las muestras tratadas con silicatos de etilo.

A.3.9. Nanomateriales de polímeros híbridos a base de silicio.

Las formulaciones a base de alcoxisilano, y especialmente el metiltrimetoxisilano (MTMOS) y el tetraetoxisilano (TEOS), han sido los consolidantes de piedra más utilizados principalmente debido a su capacidad para penetrar fácilmente en la matriz porosa. Estos consolidantes son absorbidos por la piedra, hidrolizados por agua, que luego se polimerizan en una reacción de condensación y forman un polímero que aumenta la cohesión del material de piedra. Por lo tanto, los consolidantes a base de silicio pueden considerarse bastante compatibles con los cálculos de silicato.

A pesar de que estos materiales tienen propiedades físicas, químicas y mecánicas mejoradas, los alcoxisilanos presentan importantes desventajas, como su tendencia a formar geles frágiles susceptibles de agrietarse durante la contracción y el secado, ya que el agrietamiento es generado por las altas presiones capilares soportadas por la red de gel durante el secado. Con el fin de minimizar la tendencia al agrietamiento de TEOS, se han sintetizado nuevos nanomateriales mediante una estrategia de síntesis en la que la transición se lleva a cabo en presencia de un agente tensioactivo no iónico (n-octilamina). Este actúa como una plantilla para hacer que el tamaño de los poros de la red de gel sea uniforme, y como un catalizador básico de la transición de sol sobre la

superficie de la piedra. De esta manera, se evita con éxito el craqueo de los consolidantes.

A.3.10. Consolidantes de sílice modificados en partículas (PMC) para los materiales de piedra

Otro enfoque que se ha desarrollado para optimizar las propiedades físicas de la fase de gel es reducir el craqueo de los productos consolidados mediante la adición de diferentes partículas de óxidos coloidales metálicos a las resinas polimérica. Esto, ha demostrado aumentar el tamaño de los poros dentro de la red y aumentar el módulo, lo que resulta en una presión capilar más baja.

Además, la aglomeración excesiva se puede prevenir mediante la modificación del gel final mediante la absorción de nanopartículas sobre las partículas de óxido. De esta manera, el desarrollo de consolidantes de sílice modificados con nano partículas permite reducir el agrietamiento observado en los tratamientos convencionales y mejorar la consolidación.

A.3.11. Nanocompuestos de oxalato de calcio y sílice aplicados a sustratos y morteros calcáreos.

Recientemente, se ha propuesto un nuevo nanocompuesto de oxalato-sílice de calcio sin grietas para proteger los materiales de construcción tanto históricos como modernos, en el que las nanopartículas de oxalato de calcio se mezclaron con TEOS para producir un xerogel sin grietas con un radio de poro promedio de aproximadamente 15 nm. Entre las ventajas está que se alcanzó una profundidad de penetración de más de 1 cm desde la superficie de la piedra tratada sin alterar su microestructura, y mejorar su resistencia a la tracción. Los resultados también indicaron que los cambios en la permeabilidad del agua y el color total producidos por el tratamiento se encontraban dentro de los límites aceptables.

Bibliografía y referencias

Cuidar el arte: conservación y restauración de la colección BBVA. (09 de marzo del 2018). BBVA. <https://www.bbva.com/es/cuidar-arte-conservacion-restauracion-coleccion-bbva/>

Conservación y restauración del patrimonio histórico arquitectónico y arqueológico. *Escuela de Estudios Árabes*. <https://www.eea.csic.es/laac/investigacion-laac/conservacion-y-restauracion-del-patrimonio-historico-arquitectonico-y-arqueologico/>

Consolidation/ Fixing/ Facing. *Cool Conservation*. http://cool.conservation-us.org/coolaic/sg/bpg/pcc/23_consolidating-fixing-facing.pdf

Nanomateriales. *Ec-Europa*.
https://ec.europa.eu/health/scientific_committees/opinions_layman/nanomaterials/es/index.htm

Nanomaterial. *Wikipedia*. <https://es.wikipedia.org/wiki/Nanomaterial>

Which are the important physical and chemical properties of nanomaterials. *Ec-Europa*.
https://ec.europa.eu/health/scientific_committees/opinions_layman/nanomaterials/en/l-3/2.htm

Quick Guide from the German national helpdesk. *EUNCL*.
<http://www.euncl.eu/downloads/data/Kurzinfo-Characterisierung-Nanomaterialien.pdf>

Nanotechnology and nano materials: types, current/emerging applications and global markets (2011). *Ceramics.org*
<http://materconstrucc.revistas.csic.es/index.php/materconstrucc/article/view/2161/2669>

What are the types of nanomaterials? (2018). *Research Gate*.
https://www.researchgate.net/post/What_are_the_types_of_nanomaterials

New nanomaterials for applications in conservation and restoration of stony materials: A review. (2017) *Materiales de construcción*. <http://ceramics.org/wp-content/uploads/2011/08/business-nanotechnology-abraham.pdf>