



Partículas coloidales de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para la conservación de morteros de cal

Álvarez Guzmán, G^a. Cervantes Jáuregui J.A^a., Álvarez Gasca D.E^b.,

^aDepartamento de Química, Laboratorio de Química y Tecnología del Silicio, División de Ciencias Naturales y Exactas, campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato, Guanajuato, Gto. 36050.

g.alvarez@ugto.mx, jauregi@ugto.mx

^bDepartamento de Arquitectura, División de Arquitectura, Arte y Diseño, campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato, Guanajuato, Gto., 36050.

elenaag@ugto.mx

RESUMEN

En la última década una especialidad que se ha venido desarrollando a pasos agigantados es la nanotecnología. Su campo es muy amplio pues abarca disciplinas como la medicina, la física, la química y sus aplicaciones en la industria. Esta disciplina se encarga del diseño, producción y aplicación de estructuras, dispositivos y sistemas a través del control del tamaño y forma a escala nanométrica. Diferentes grupos de investigación han empleado la nanotecnología en la conservación, restauración y/o mantenimiento del patrimonio cultural. Los pioneros en esta área es el grupo del Profesor Giorgi Baglioni del CSGI de Florencia, en la cual han obtenido interesantes resultados empleando partículas de hidróxido de calcio y magnesio aplicadas en lienzos, pintura mural, de caballete, esto con el fin de conservar mediante tratamiento químico las obras de arte. Otros aportes de suma importancia son los resultados obtenidos por el grupo de Villalba en España utilizando partículas de hidróxidos de calcio, bario, estroncio y óxidos de sílice y aluminio para la conservación de materiales pétreos. En base a lo anterior este trabajo recurre a la nanotecnología en beneficio de la conservación patrimonial, aportando el uso de partículas coloidales de hidróxido de calcio como material consolidante que permita que morteros deteriorados recobren su resistencia mecánica. El método de obtención es por precipitación química empleando como material de partida cloruro de calcio y como precipitante una solución de hidróxido de sodio. Estas partículas se han aplicado en muestra de mortero de cal arena preparado acorde a la proporción presentada por Vitrubio en su obra “Los diez libros de la Arquitectura”. Se presentarán los resultados obtenidos con respecto a la caracterización de las partículas y el efecto que tienen como consolidante en muestras sometidas a pruebas de intemperismo. Cabe hacer mención que uno de los objetivos que se pretenden alcanzar es proponer a este material como consolidante del mortero presente en la Noria Alta del Barrio de Cata, el cual es un edificio histórico del siglo XVII que formó parte del complejo minero de la Ex Hacienda de Bustos, ubicado en la ciudad de Guanajuato, Gto.

Palabras claves: Partículas coloidales de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, morteros de cal, conservación, patrimonio cultural



ABSTRACT

Nanotechnology has a very wide scope of applications in different disciplines. Some research groups have been using nanomaterials in the conservation, or restoration of different expressions of cultural heritage (building materials, wall paintings, pigments, ceramics, etc...). Pioneering work from Giorgi Baglioni at the CSGI (Florence, Italy) in the development and uses of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nanoparticles as well as the studies of Villalba in Spain. The objective of the present study is the synthesis and application of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ colloidal particles as consolidant of degraded lime mortars. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ colloidal particles were obtained from chemical precipitation of CaCl_2 by a sodium hydroxide solution. The colloidal particles were applied on samples of sand/lime mortar prepared according to the Vitrubio method. The results presented consider the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles characterization and the effect observed on the un-treated and treated mortars after exposure to severe acidic conditions and high relative humidity.

Key words: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ colloidal particles, lime mortar, conservation, cultural heritage

INTRODUCCION

La conservación del Patrimonio Cultural es una actividad que en las últimas décadas ha sido motivo de gran interés, debido a la mayor concientización por resguardar los vestigios que son testigos de la cultura e historia de las sociedades humanas. Esta tarea es ardua y no solamente el especialista en conservación es la persona que interviene en este

proceso pues en tiempos recientes, esta actividad se ha visto enriquecida a través de los trabajos multidisciplinarios e interdisciplinarios.

Uno de los principios que sustenta la participación de diversas áreas en la preservación del patrimonio cultural, esta reglamentado por las cartas del restauro emitidas por el ICOMOS (International Council on Monuments and Sites) siendo la carta de Venecia de 1964 (1), la que establece en su artículo 2 los lineamientos acerca del trabajo multidisciplinario; *“La conservación y restauración de monumentos constituye una disciplina que abarca todas las ciencias y todas las técnicas que puedan contribuir al estudio y la salvaguarda del patrimonio monumental”*. A la par de lo anterior el artículo 10 de esta carta menciona; *“Cuando las técnicas tradicionales se muestran inadecuadas, la consolidación de un monumento puede ser asegurada valiéndose de todas las técnicas modernas de conservación y de construcción cuya eficacia haya sido demostrada con bases científicas y garantizada por la experiencia”*. Esto abre aún más la posibilidad de que nuevas ramificaciones de la ciencia y la tecnología sean participes y aporten en la generación de conocimiento y comprensión sobre el “arte” de cuidar, restaurar y conservar la herencia histórica.

Dentro de este rubro, la nanotecnología ha comenzado a incursionar en el campo de la restauración y conservación del patrimonio cultural. Un ejemplo es el uso de nanopartículas de SiO_2 , hidróxidos de Mg y Ca empleados en la conservación de pintura y materiales pétreos. La



nanotecnología como ciencia aplicada permite sintetizar y diseñar materiales en concordancia con requerimientos específicos. Es en este punto en donde recae esta investigación en el uso de partículas coloidales de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, para la conservación de mortero de cal y arena, ¿Por qué la conservación de morteros de cal?

La cal es uno de los materiales que revolucionaron la arquitectura desde hace más de 6000 años, debido a sus propiedades mecánicas, ya que presentan una capacidad de deformación relativamente alta gracias a su módulo de elasticidad bajo, lo que le permite absorber los movimientos producidos por los materiales colindantes sin sufrir fractura. Aunado a lo anterior, su naturaleza alcalina le protege de las sales solubles, las cuales son las causantes de las eflorescencias, criptoflorescencias, subflorescencias, etc. (2, 3). Lo anterior permitió revolucionar los sistemas constructivos y darle un sinnúmero de usos en la construcción. En el territorio mexicano el uso de cal data de tiempos precolombinos y en la zona maya es uno de los máximos exponentes en el uso variado de este material. El principal agente de deterioro de los morteros de cal es el agua, que al combinarse con contaminantes como los óxidos de azufre provoca un cambio en la composición del material a sulfato del calcio dihidratado (yeso), el cual mecánicamente es un material excesivamente endeble. Además de lo anterior, en climas tropicales en los que hay una humedad relativa muy alta, este material se ve afectado por microorganismos, generalmente algas

oscilatorias y en algunos casos ciertos hongos, los cuales ya sea que tiendan a alimentarse del carbonato de calcio o en su proceso metabólico excreten ácidos generando el deterioro del material (4, 5).

Debido a la importancia que ha tenido este material en el avance de las técnicas constructivas empleadas por el ser humano, desde hace una década se ha venido investigando sobre el uso de materiales compatibles con el hidróxido de calcio elemento principal de la cal. Una de estas aportaciones son las obtenidas por el grupo Colloidal Science and Nanotechnology for Cultural Heritage (CSGI) en donde Baglioni y colaboradores han logrado sintetizar y emplear nanopartículas basadas en hidróxido de calcio para restaurar los murales Mayas de Calakmul en el Estado de Campeche, México (6). Cabe mencionar que, a partir de las propuestas de este grupo de investigación, han surgido una serie de nanomateriales que son compatibles con materiales calcáreos como las hidroxiapatitas (7).

Se puede observar que a pesar de ser una ciencia que hace menos de diez años incursionó en la protección y conservación del patrimonio cultural la nanotecnología de materiales ya ha tenido resultados de suma importancia.

En este estudio, se propone sintetizar partículas coloidales de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con el fin de que en una etapa posterior y en función de los resultados que se obtengan, se puedan utilizar en un proyecto de conservación del mortero de cal constituyente de una noria que perteneció a la Ex Hacienda de Bustos, ubicada en el



barrio de Cata en Guanajuato, Gto. La estructura tiene relevancia histórica ya que conforma el paisaje industrial (minero) que da origen a la ciudad de Guanajuato. En el siglo XVII este complejo hacendario de beneficio del mineral extraído de las minas adyacentes empleó una serie de infraestructura hidráulica para el abastecimiento de agua empleado para las tareas de beneficio del mineral, y la noria tuvo gran relevancia en la infraestructura de este complejo (8).

Como se trata de un bien patrimonial y por ende no se puede tomar muestras a discreción y/o aplicar el tratamiento in situ, se propuso trabajar con un sistema análogo, simulando las condiciones de exposición del mortero al medio ambiente. Los resultados de la investigación se refieren a lo obtenido en la síntesis y caracterización de partículas coloidales de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, las cuales adicionadas a morteros de cal-arena deteriorados, observándose el efecto que tiene en el proceso de consolidación de la matriz calcárea afectada por un proceso de sulfatación a altas condiciones de humedad, siendo estos dos elementos los agentes causantes del deterioro en materiales calcáreos (9, 10).

DESARROLLO EXPERIMENTAL

La fase experimental de este proyecto de investigación consistió en tres partes. La primera es el estudio del grado de conservación del mortero de cal de la noria. En este estudio se presenta la segunda y tercera fase, que consisten en la manufactura del mortero y su caracterización (como sistema análogo al

de la noria) y la tercera fase en la síntesis, caracterización y aplicación de las partículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Para la elaboración del mortero se empleó cal comercial al $92\% \pm 2\%$ de pureza, la cual se sometió a un proceso de calcinación a 1200°C en un horno tipo jet por dos horas. Pasado el proceso anterior se realizó el apagado empleando agua corriente y mezclándola con un agitador industrial a 500rpm hasta observar que el volumen de la mezcla se haya duplicado. La cal apagada se dejó reposar por seis semanas, y pasado este tiempo se procedió a formar cubos de morteros de 5 cm utilizando la proporción de 3:1 (tres de arena por una de cal), la cual esta referenciada a morteros que soportan cargas (14, 15). La respuesta mecánica de deformación bajo un esfuerzo a la compresión, se caracterizó en una máquina universal UPIIG - IPN 3AV2 con capacidad de 25 toneladas. Posteriormente los cubos se sometieron a un proceso de intemperismo acelerado simulando el proceso de sulfatación, la cual provoca que el material pase de carbonato de calcio a sulfato de calcio por efecto de la lluvia ácida y en condiciones altas de humedad. Para estas pruebas, se utilizó una cámara elaborada expreso sumergiendo las muestras en una solución de H_2SO_4 a $\text{pH}=3$ y al 85% de humedad relativa, dejando reposar la solución por 24 h. Posteriormente se lavó el exceso y se secó a 35°C por 12 h durante una semana. El proceso de sulfatación se observó mediante análisis de las muestras por DRX empleando un Difractómetro Siemens D-500 y por microscopia



electrónica de barrido por medio de un microscopio Carl Zeiss evo hd-15.

La tercera fase que consistió en la síntesis, caracterización y aplicación sobre el mortero deteriorado, que se describe a continuación:

- **Síntesis:** Las partículas coloidales de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se obtuvieron a partir de la metodología propuesta por Taglieri y col. (11). Una solución al 0.3 mol/L de CaCl_2 , se precipitó con una solución de NaOH al 0.6 mol/L a una razón de 4 mL/min a 90°C . Se dejó reposar por 24 h, observando la formación de dos fases. Se desechó la fase sobrenadante y la fase del precipitado es la que contiene las partículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Se realizaron 4 lavados con agua desionizada para eliminar el NaCl que se formó durante la reacción corroborado su eliminación por adición de una solución de AgNO_3 al 30% al líquido sobrenadante retirado en cada lavado. Una vez terminado el lavado se procedió a reconcentrar las partículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ obtenidas en 2-propanol.
- **Caracterización:** El tamaño promedio de partícula se caracterizó por dispersión de luz dinámica empleando un equipo Beckman Coulter. Para la determinación de la morfología de las partículas se utilizó microscopía electrónica de barrido empleando el mismo equipo ya descrito.
- **Aplicación:** Las partículas coloidales de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se aplicaron por aspersion en las

muestras deterioradas dejando el material tratado en reposo por tres semanas a temperatura controlada. El efecto de la adición de las partículas en el mortero se analizó por microscopía electrónica de barrido y por DRX.

RESULTADOS Y DISCUSION

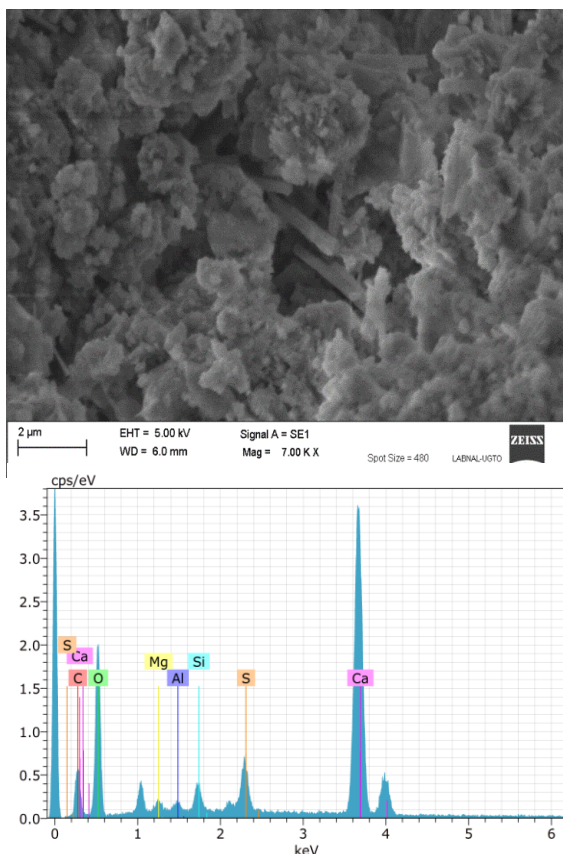
Como se ha mencionado para este estudio se empleó un sistema análogo, el cual consistió en elaborar un mortero de cal y arena, con las especificaciones para soportar esfuerzos de compresión, ya que se simuló lo que ocurre en el mortero de la noria. Debe citarse, que todas las edificaciones hasta antes del uso del hierro y el concreto como materiales constructivos, respondían a este sistema de cargas por compresión y los morteros de cal presentan un módulo elástico alto que le permite trabajar bajo tales condiciones. Los resultados obtenidos son los siguientes; las probetas realizadas a partir de la fabricación del mortero con la proporción cal/arena de 3:1, fueron sometidas a esfuerzos por compresión obteniendo un esfuerzo de 125 kg/cm^2 , el cual está validado por la NMX-C-003-ONNCCE-2015 (12, 16), que establece que este valor se encuentra en el intervalo de un mortero tipo I especificado para la deformación mecánica por compresión.

Fase II: Mortero:

Los resultados obtenidos al someter a las probetas de mortero al proceso de intemperización, por SEM-EDS, se observó la formación de cristales de sulfato calcio corroborando lo que corrobora lo referido por Xie y col. (10), que establece que el medio propicio para



que una piedra caliza sufra deterioro por sulfatos se da a condiciones en que la lluvia presenta un $\text{pH}=3$ y a condiciones de alta humedad. Hay que recordar que este tipo de materiales son sumamente porosos formando en los poros sitios reactivos idóneos para la formación de sulfato de calcio, el cual mecánicamente hablando no resiste esfuerzos altos a la compresión (Figura 1).



Fase III: Partículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Síntesis, caracterización y aplicación

Se obtuvieron las partículas coloidales de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ procediendo a su caracterización tanto de tamaño como de forma, así como un estudio que permita encontrar el medio adecuado para la estabilización de las partículas coloidales en la dispersión evitando así su precipitación o agregación.

A través de la técnica de dispersión de luz dinámica se pudo obtener el tamaño promedio de las partículas, siendo de 256 nm. De acuerdo a lo que mencionan Baglioni y Taglieri (6, 11) en sus trabajos, un factor de importancia es la velocidad de goteo durante la reacción de precipitación en donde el tamaño y la forma se da por dicho proceso. El tamaño obtenido se encuentra en el intervalo reportado en la literatura que debe ser $>1\mu\text{m}$, propicio para que las partículas se inserten dentro del material a recubrir y con ello inducir el efecto que se desea, y que consiste en desacidificar, pero para el caso de estudio, sería la base del proceso de consolidación reconvirtiendo el CaSO_4 a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y posteriormente por el efecto natural de intemperización transformarse en CaCO_3 .

La morfología obtenida y analizada por microscopia electrónica de barrido arroja que la forma de la partícula es hexagonal plana (figura 2), debido a que la partícula se encuentra dispersada en un buen disolvente. Se ha reportado que cuando las partículas se dispersan en agua, tienden a aglomerarse y a presentar una morfología prismática. Si tal esta forma se relaciona con los procesos difusivos a los que será sometida la partícula, podría no quedar dentro de la superficie a recubrir, por lo que esta información se relaciona de manera directa con el estudio de estabilización de las partículas en dos disolventes, agua y 2-propanol, el cual a continuación se detalla.

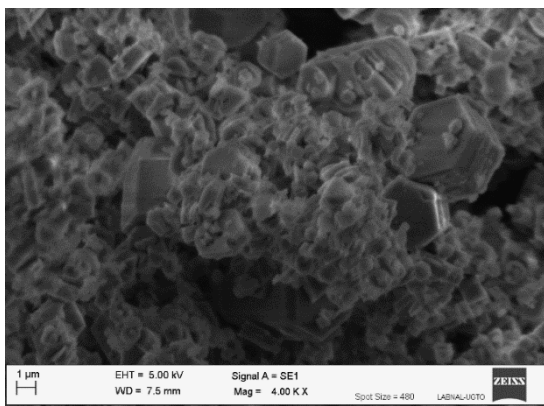


Fig. 2: Morfología hexagonal planar de la partícula de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

El estudio de estabilización consiste en ver la interacción de las partículas coloidales con el medio dispersante (agua y 2-propanol). La Figura 3 muestra las gráficas de estabilización habiendo medido la absorbancia de UV-vis en los dos medios. En la gráfica A, se observa que el decaimiento registrado es muy abrupto debido a que la interacción del agua con la partícula no es muy buena al no ser solvatada, y tiende a aglomerarse rápidamente, rompiendo la fase de dispersión. En tanto cuando la partícula se dispersa en el 2-propanol, se observa (gráfica B) que el decaimiento en la absorbancia es mas lento, lo cual sugiere que el material se dispersa bien. Ello es importante porque una particularidad de los compuestos que sirven como consolidantes es que deben presentar una buena estabilización ya que es de vital importancia que este no se carbonate de manera inmediata, que no presente aglomerados y que sobre la superficie del material a tratar se pueda difundir la mayor cantidad de partículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (13).

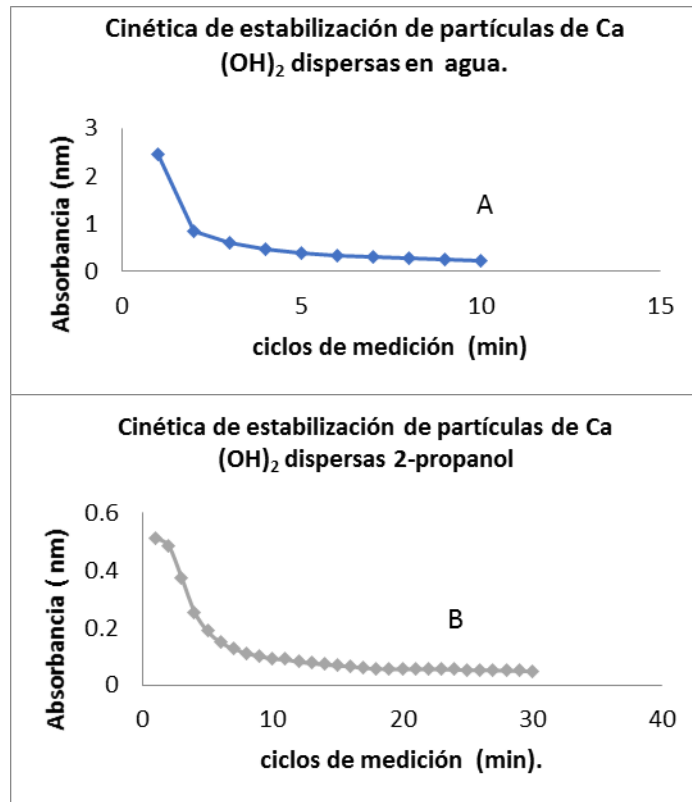


Fig. 3 Cinética de estabilización de las partículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Respecto al proceso de aplicación, se pretende que el sistema disperso de partículas coloidales de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ocupe los espacios deteriorados por la sulfatación que sufre el mortero en el proceso de intemperización acelerada y que este al insertarse dentro de la matriz del material provoque el proceso de recalcificación, es decir consolide el material. En las muestras de mortero tratadas se observó un buen proceso de recalcificación, lo cual conlleva a decir que se obtuvo una reconversión del sulfato de calcio a hidróxido de calcio y posteriormente a una carbonatación. Mediante la microscopia electrónica de barrido, se observó el proceso de consolidación



presentándose el efecto “muégano” en los sitios donde las partículas recubren al material y por consecuencia las partes afectadas fueron consolidadas.

El SEM-EDS, confirmó el incremento en el porcentaje atómico de calcio y la ausencia de azufre indicativo del proceso de reconversión corroborando lo citado por Baglioni (6)(figura 4 y 5).

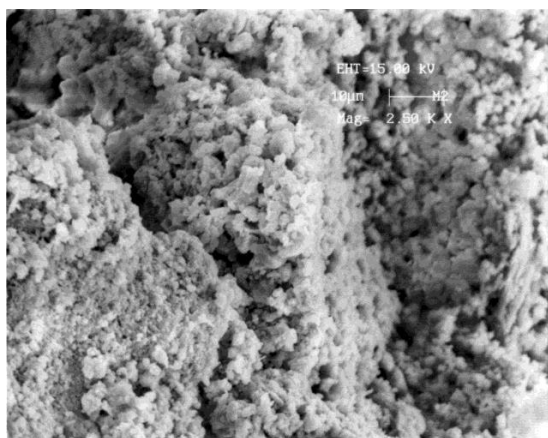


Fig. 4. SEM muestra deteriorada tratada con las partículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

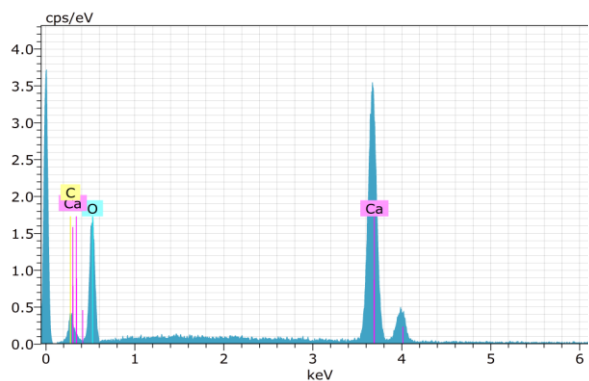


Fig. 5. EDS de la muestra de mortero indicando la reconversión de CaSO_4 originalmente presente en la muestra.

Cabe hacer mención que no se estudió el efecto sobre las propiedades mecánicas del material lo que se realizará en etapa

posterior ya que en se pretendía ver si efectivamente tiene lugar el efecto de reconversión sobre elementos deteriorados por sulfatación.

CONCLUSIONES

Como parte de este estudio se pudo obtener un sistema de morteros cal/arena referencia, el cual ha sido útil como antesala para conocer de los efectos que tienen lugar al tratar de proponer una nueva metodología para la conservación una estructura, en este caso una noria del barrio histórico de la Cata, parte integrante del patrimonio cultural edificado de la ciudad de Guanajuato, siendo éste un paso importante que se debe tomar en consideración antes de proceder a una intervención.

A la par de lo anterior, se obtuvo el sistema coloidal de hidróxido de calcio, el cual presenta características similares a lo reportado en la literatura.

En el proceso de consolidación se observó la conversión del sulfato de calcio a carbonato de calcio, como principal indicador de que el proceso de consolidación se efectuó de buena manera. Con respecto a las muestras que sufrieron ataque por sales solubles, el proceso de consolidación fue menos efectivo, lo que se podría atribuir a los efectos de ensanchamiento y nucleación de cristales salinos que rompen la estructura de la matriz calcárea.

La información obtenida en esta investigación da pauta para establecer una nueva propuesta para la conservación de materiales pétreo de origen calcáreo.



AGRADECIMIENTOS

A la Mtra. Dolores E. Álvarez Gasca por su valiosa tutoría en la realización de este trabajo de investigación, a los Dres. Cervantes, Zarraga, Salazar y Villegas por su asesoría en los análisis de caracterización y apoyos a presentar los avances de este trabajo en diversos foros de divulgación académica.

REFERENCIAS

1. ICOMOS. Carta Internacional sobre la Conservación y Restauración de Monumentos y Conjuntos Históricos y Artísticos. II Congreso Internacional de Arquitectos y Técnicos de Monumentos y de Conjuntos Históricos y Artísticos. Venecia Italia 1964.
2. F.J. Alejandro Sánchez, Doctorado en Arquitectura, Universidad de Sevilla. Volumen 25 de texto de, 2002. ISBN. 8447207730, 9788447207732.
3. Roberto Meli. Instituto de Ingeniería de la UNAM y Miguel Ángel de Porrúa. México, 2011.
4. Warscheid and J. Braams. Biodeterioration of stone: a review. International Biodeterioration & Biodegradation 46, 2000.
5. Novelo E. et al.. Ciencias 104,2001.
6. Baglioni, P, Giorgi, R. The Royal Society Chemistry, Soft. Matter, Vol. 2, 2006, pp. 293-303.
7. Gomez-Villalba et al. La Ciencia y el Arte III: Ciencias Experimentales y Conservación del Patrimonio, Ministerio de Cultura. España 2011.
8. M.S. González González, E.G Ayala Macías, Tesis para la obtención de grado de Maestro en Restauración de Sitios y Monumentos, Universidad de Guanajuato, México, 2013.
9. Franzin I. Corso di Collaboratore Restauratore dei Beni Culturali Università internazionale dell'arte venezia, 2009.



10. Shaodong Xie, Li Qi. *Atmospheric Environment* 38 (2004) 4457–4466.
11. Taglieri, D. et al. *Journal of Cultural Heritage*, 9 (2008) 294-301.
12. Diario Oficial de la Federación. NMX-C-003-ONNCCE-2015. 2015.
13. Ambrosi, M. et al. *Progr Colloid Polym Sci* 118: 68-72, 2001.
14. M. Vitruvii Pollionis. Ed. cast. Alianza Editorial, S. A., Madrid, 1995, 1997.
15. Cátedra de Ingeniería Rural. *Morteros*. Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica Agrícola de Ciudad Real. Valencia España. En línea:
http://www.uclm.es/area/ing_rural/Trans_const/Tema13.PDF consultado.
[15/10/2011](http://www.uclm.es/area/ing_rural/Trans_const/Tema13.PDF)
16. W. Martínez, E. Alonso, M.; J. Rubio, J. A. Bedolla, A. Velasco, A. A. Torres, *Revista de la Construcción*, vol. 7, núm. 2, 2008, pp. 93-101. Pontificia Universidad Católica de Chile Santiago, Chile.