

# Carbonatación de Nanocristales de Portlandita Obtenidos por Síntesis Coloidal: Experiencias sobre su Estabilidad en Rocas Carbonáticas

/ LUZ-STELLA GÓMEZ-VILLALBA (\*), PAULA LÓPEZ-ARCE, AINARA ZORNOZA-INDART, MÓNICA ÁLVAREZ-DE-BUERGO, RAFAEL FORT

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

## INTRODUCCIÓN

El hidróxido de calcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$  portlandita) es uno de los productos más antiguos utilizados en construcción. Su principal uso es como material aglomerante en morteros, pinturas murales o como material consolidante en calizas y dolomías. En ciencia de la conservación puede ser utilizado para mejorar el grado de cohesión de materiales pétreos deteriorados al modificar la porosidad de sustratos, principalmente calizas y dolomías, al producirse la carbonatación del hidróxido cálcico. Cuando la portlandita está expuesta a  $\text{CO}_2$  atmosférico en condiciones húmedas, su red cristalina hexagonal en capas favorece la incorporación del  $\text{CO}_2$  liberando  $\text{H}_2\text{O}$  y produciéndose el proceso de carbonatación. Mediante esta reacción, el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  puede transformarse en diferentes polimorfos de carbonato de calcio que reaccionan con el sustrato pétreo.

Sin embargo, las reacciones de transformación de fase no son iguales y dependen de diversos factores. Uno de los principales aspectos que más afecta a la carbonatación es el relacionado con las condiciones ambientales específicas en las cuales se produce este proceso (temperatura, pH, presión parcial del  $\text{CO}_2$ , etc.). Se ha demostrado que estas reacciones varían en función de la humedad relativa, siendo la carbonatación más rápida en ambientes húmedos que en ambientes secos (López-Arce et al 2011a, Gómez-Villalba et al 2011a).

En los últimos años se ha venido

implementando el uso de la nanotecnología para la conservación de materiales pétreos. Hoy en día, los consolidantes basados en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , para obtener  $\text{CaCO}_3$ , sintetizados por vía coloidal son los que más se están comercializando y, por tanto, los más empleados como consolidantes (Gómez-Villalba et al 2012).

Uno de los aspectos que resulta prioritario es el de evaluar la estabilidad de este tipo de consolidantes ante diferentes factores, como son la humedad relativa y el tiempo de exposición (Gómez-Villalba et al 2011a, 2012). Por ello es importante realizar un control tanto de los nanoproducidos de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  basados en síntesis coloidal, como una vez aplicado el producto, para evaluar la eficacia de la consolidación de los materiales pétreos.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los ensayos han sido realizados sobre dolomías Cretácicas de Redueña (Norte de Madrid), controlando tanto la humedad relativa como el tiempo de exposición. Se han establecido diferencias en la carbonatación y en su relación con las transformaciones de fases mineralógicas. Los resultados son distintos, incluso tratándose de nanoproducidos de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  obtenidos por la misma ruta coloidal (López-Arce et al 2011a, Gómez-Villalba, et al 2011b y 2012).

Las diferencias en el proceso de carbonatación en nanopartículas están asociadas a varios factores, siendo los fundamentales la presencia de  $\text{CO}_2$  en el medio ambiente y la presencia de

agua (líquida o en fase vapor) como un acelerador del proceso, produciendo fluctuaciones en la nucleación y crecimiento de diferentes polimorfos de  $\text{CaCO}_3$ . Este comportamiento afecta a la reactividad de los minerales modificando su tamaño cristalino. Debido a esto, se producen cambios en la porosidad, los cuales se reflejan en las propiedades petrofísicas del material pétreo consolidado.

Se han realizado diferentes ensayos mineralógicos, petrológicos y petrofísicos en dolomías. Se aplicaron dos tipos de nanoproducidos coloidales disueltos en alcohol isopropílico con diferente concentración (Gómez-Villalba et al, 2011 b, López-Arce et al 2010).

En el primer caso, el material pétreo fue sumergido en una solución de CaLoSil® (2g/l) durante un mes. Los resultados indican que se produce una mejora de las propiedades físicas e hídricas del material consolidado indicado por el aumento tanto en la velocidad de propagación de ultrasonidos como en la densidad del material. Además, se registró una disminución en el coeficiente capilar y en la porosidad abierta de la roca. Se determinó que no había modificaciones significativas ni en el color ni en el brillo. En este caso se indicó que las pequeñas diferencias manifestadas en las medidas de ultrasonidos y en la determinación de su anisotropía estaban relacionadas con el avance del consolidante. Éste va rellenando los poros de acuerdo a su geometría, llegando a generar una anisotropía paralela al frente de avance del ascenso capilar del producto en el

material pétreo. De esta manera, el  $\text{CaCO}_3$  puede llegar a colmatar los poros de la dolomía e incluso puede cerrar algunos de ellos impidiendo el avance de la reacción (Gómez-Villalba et al 2011b). La consolidación de la dolomía sigue la estructura y orientación de las fases cristalinas primarias generándose la calcita dentro del sistema poroso. La calcita neoformada aprovecha la orientación de los cristales precursores de aragonito, nucleados previamente como parte del proceso de transformación. La reacomodación de la calcita dentro del sistema poroso da lugar a un aumento de la anisotropía, según el frente de penetración del tratamiento en el interior de la roca. Además, genera una disminución importante de la absorción de agua capilar, lo que permite una mejor resistencia a los procesos de deterioro por acción hídrica (Gómez-Villalba et al 2011b).

En el segundo caso se aplicó mediante goteo el producto Nanorestore® (5 g/l) sobre el mismo tipo de material y se controló el proceso de carbonatación durante los primeros 20 días (López-Arce et al 2010) y después de un año y medio de aplicación (López-Arce et al 2011b). Los resultados indican que después de 20 días de su aplicación se ha producido la carbonatación en ambiente húmedo (75% HR); sin embargo, en ambiente más seco (33% HR) la portlandita aún no ha reaccionado para generar el carbonato de calcio. En condiciones de alta humedad relativa, el consolidante ha modificado la superficie de la dolomía rellenando los poros, produciéndose la recristalización de la calcita y la disolución de la dolomita (Fig. 1).

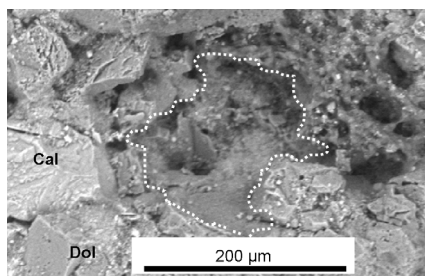


fig 1. Nanocristales de calcita formados sobre la estructura porosa de la dolomía. El contorno indica la distribución de la nanocalcita neoformada (Imagen SEM).

Los resultados petrofísicos indican una disminución de la porosidad abierta, del coeficiente de capilaridad y de la saturación de agua como resultado del tratamiento. Además, se registra un

aumento de la velocidad de propagación de ultrasonidos a lo largo de las tres direcciones espaciales (López-Arce 2010, López-Arce 2011b). Según estos resultados se sugiere aplicar Nanorestore® (5g/l) sobre calizas sometidas a alta humedad relativa (López-Arce et al 2010).

Sin embargo, a partir del estudio de estabilidad realizado sobre los dos productos coloidales Nanorestore® (López-Arce et al, 2011a, 2011b) y Calosil® (Gomez-Villalba et al 2011a, y 2012), se puede predecir el comportamiento de la solución aplicada.

En los dos casos, debe tenerse en cuenta que debido a la síntesis coloidal los nanocristales, presentan una diferenciación que obedece a varios factores. En primer lugar, la nucleación de los polimorfos de  $\text{CaCO}_3$  generados, estables (calcita), inestables (aragonito y vaterita), la presencia de carbonatos hidratados (monohidrocalcita) y/o de bajo grado de cristalinidad ( $\text{CaCO}_3$  amorfo) puede dar lugar a diferentes morfologías cristalinas. En segundo lugar, las diferencias en cuanto a la velocidad de crecimiento y la tendencia a generar polimorfos inestables. En tercer lugar, la interacción que pueda existir entre la superficie pétreo y la solución coloidal. En este caso, una roca constituida principalmente por minerales de  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , al estar en contacto con los nanocristales de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , (favoreciendo o no la carbonatación), puede generar recristalizaciones de nano- $\text{CaCO}_3$  sobre la calcita o producir reacciones de disolución de la dolomita  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ . Estos cambios se producen por el enriquecimiento en el ión calcio sobre superficies de dolomías. Además, la diferenciación en cuanto al hábito y tamaño cristalino, relacionados con la presencia de cristales ortorrómbicos (aragonito), hexagonales (vaterita) o romboédricos (calcita) puede generar orientaciones preferenciales y por tanto tensiones que en lugar de favorecer la consolidación causen más deterioro en la estructura porosa. Por tanto, su eficacia en dolomías es menor que en calizas. Además, los nanocristales de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  o de  $\text{CaCO}_3$  neoformados pueden reaccionar con los minerales secundarios (sales, oxalatos,...), presentes en el material.

Estos tres factores modificarán la capacidad hídrica del material y por lo tanto afectarán su porosidad y

rugosidad. El grado de penetración dependerá además de las propiedades petrofísicas de la roca, la concentración de la solución coloidal y el tipo de disolvente (Gómez-Villalba et al 2011a). En cuanto al método de aplicación, este dependerá del grado de deterioro de la superficie pétreo (Zornoza et al 2011).

#### AGRADECIMIENTOS

A los programas Geomateriales (S2009/MAT-1629), Consolider-Ingenio 2010 (CSD2007-0058), JAE- CSIC y European Social Fund (FSE 2007-2013). Al Grupo de Investigación de la UCM "Alteración y Conservación de los materiales pétreos del patrimonio".

#### REFERENCIAS

Gómez-Villalba, L.S., López-Arce, P., Alvarez de Buergo, M., Fort, R. (2011a): Structural stability of a colloidal solution of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  nanocrystals exposed to high relative humidity conditions. *Appl. Phys. A*, **104**, 1249-1254.

—, —, Zornoza, A., Alvarez de Buergo, M., Fort, R. (2011b): Evaluación del tratamiento de consolidación de dolomías mediante nanopartículas de hidróxido de calcio en condiciones de alta humedad relativa. *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, **50**, 59-66.

—, —, Fort, R. (2012): Nucleation of  $\text{CaCO}_3$  polymorphs from a colloidal alcoholic solution of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  nanocrystals exposed to low humidity conditions. *Appl. Phys. A*, **106**, 213-217.

López-Arce, P., Gómez, L.S., Pinho, L., Fernández-Valle, Álvarez de Buergo, M., Fort, R. (2010): Influence of porosity and relative humidity in the consolidation of dolostone with calcium hydroxide nanoparticles: assessment of consolidation effectiveness with non destructive techniques. *Mat. Char.*, **61**, 168-184.

—, —, Martínez-Ramírez S., Álvarez de Buergo M., Fort R (2011a): Characterization of calcium hydroxide nanoparticles and calcium carbonate polymorphs: Influence of relative humidity on the carbonation, *Powder Technol.*, **205**, 263-269

—, Zornoza-Indart, A., Gómez-Villalba, L., Fort, R. (2011b): Increase of durability of carbonate stones consolidated with nanoparticles of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . In: *12th International congress on durability of building materials and component: Porto Portugal, 2011*.

Zornoza-Indart, A., López-Arce, P., Álvarez de Buergo, M., Gómez-Villalba, L., Varas, M.J., Fort, R. (2011): Consolidación mediante diferentes métodos de aplicación de nanopartículas de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en rocas carbonáticas deterioradas. *18th International Meeting on Heritage Conservation, 2011, Granada*.