

Estudio comparativo entre consolidación por carbonatación bacteriana y nanopartículas de hidróxido de calcio en materiales pétreos.

Javier Becerra Luna

Resumen—El avance de las técnicas de diagnóstico en el campo de la conservación-restauración ha permitido comprobar cómo determinados tratamientos de consolidación aplicados a materiales pétreos y afines no han cumplido con las expectativas generadas, e incluso, han llegado a convertirse en un nuevo agente de alteración. En la actualidad, la creciente preocupación por crear productos compatibles, en lo que se refiere a sus propiedades físico-químicas, con los bienes a intervenir, y los nuevos avances científicos, han permitido desarrollar nuevos tratamientos tales como la bioconsolidación y la consolidación con nanopartículas, cuya base está en inducir la precipitación de carbonato cálcico como material cementante. Conocer estos productos y los resultados que se han obtenido es primordial para que el conservador-restaurador pueda estimarlos entre los posibles tratamientos aplicables en función de las propias necesidades del bien a intervenir.

Palabras Claves- Carbonatación bacteriana, Conservación-restauración, Consolidación, Nanopartículas de hidróxido de calcio.

1. INTRODUCCIÓN

El empleo del material pétreo en los bienes culturales ha estado asociado a la creencia de su perdurabilidad en el tiempo. Sin embargo, desde la propia concepción de estos bienes, la interacción entre la propia materia y los agentes extrínsecos a la misma, deriva en procesos de degradación tales como hidrólisis, disolución, recristalización, etc., provocando la descohesión del material [1]. Estos procesos no sólo reducen la resistencia estructural de la piedra, sino que influyen notablemente en la pérdida de sus formas y volúmenes, produciéndose una merma en los valores que la sociedad ha depositado en ellos. El empleo en las últimas décadas de productos orgánicos como resinas sintéticas, copolímeros, etc., así como productos organosilícicos, han supuesto soluciones a corto y medio plazo. La diferente naturaleza físicoquímica entre el producto y la materia del bien intervenido, en ocasiones, ha conllevado comportamientos diferenciados con el paso del tiempo, lo que ha derivado en que el propio tratamiento se haya convertido en un agente de deterioro [2].

En la actualidad, la búsqueda de tratamientos compatibles con la naturaleza mineral del material ha derivado en la investigación de nuevos procesos que favorezcan la consolidación estructural. El objetivo de este artículo es proceder al análisis comparativo entre dos de estos procedimientos, la bioconsolidación mediante carbonatación bacteriana y la consolidación mediante nanopartículas de hidróxido de calcio, analizando los resultados obtenidos en sus aplicaciones y su viabilidad como producto desde el punto de vista de la conservación-restauración. Debe tenerse en cuenta que estos tratamientos aún se siguen estudiando, por lo que las conclusiones obtenidas se deben a observaciones en torno a corto-medio plazo.

2. CONSOLIDACIÓN POR CARBONATACIÓN BACTERIANA

2.1. Fundamentos

Los primeros estudios sobre bioconsolidación del material lapídeo *in situ* tienen su origen en Francia en la década de los 90. Este tratamiento, basado en la biomineralización, consistía en favorecer la precipitación de carbonato cálcico mediante la aplicación de cultivos bacterianos [3]. Aunque estas experiencias permitieron la consolidación de la piedra, la generación de ambientes ácidos favoreció la aparición de hongos con el paso del tiempo [4]. Recientes estudios llevados a cabo por la Universidad de Granada han permitido perfeccionarlo. Tras estudiar las colonias bacterianas presentes en la piedra [5], se ha procedido a diseñar y aplicar una solución nutritiva denominada M-3P [6]. Con esta fórmula, se favorece el crecimiento de las colonias carbonatogénicas, diferenciándose de la primera propuesta en que no es necesario introducir ninguna nueva especie bacteriana. Sólo en el caso necesario de incrementar la acción bacteriana, se inocular previamente la zona a tratar con la mixobacteria *Myxococcus xanthus* [5],[7].

Así mismo, la solución nutritiva ha sido modificada, eliminándose los carbohidratos que favorecerían la generación de entornos ácido, e incluyendo un digerido pancreático de caseína que permite crear ambientes alcalinos donde es difícil que proliferen las especies fúngicas [4]. Este tratamiento ha sido patentado y se comercializa a través de la empresa KBYO Biological.

2.2. Metodología de aplicación y resultados

El producto ofertado por KBYO Biological consiste en el estudio previo del material pétreo a tratar, determinado las colonias bacterianas presentes, para proceder a pulverizar o pincelar, según el caso, la sustancia nutritiva pertinente. Según las condiciones climatológicas y el estado de conservación de la piedra, esta acción deberá repetirse

durante 7 días. Los resultados de la consolidación comienzan a ser contrastables a partir de los 6-7 días de la finalización del tratamiento [8].

Durante todo este proceso, deben mantenerse unas condiciones de humedad que no favorezcan la evaporación del producto, por lo que ha de procederse a la protección o encapsulado de la zona tratada.

Las experiencias llevadas a cabo en el Monasterio de San Jerónimo y el Hospital Real de Granada han revelado datos alentadores en torno a la efectividad de este método de consolidación [7].

3. CONSOLIDACIÓN CON NANOPARTÍCULAS DE HIDRÓXIDO DE CALCIO

3.1. Fundamentos

El desarrollo de los tratamientos de consolidación lapídea a base de nanopartículas de hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) se basa en el empleo de un material compatible, desde un punto de vista físico-químico, con la materia del bien a tratar. En este sentido, el empleo de la cal como material consolidante está acreditado por su amplia tradición de uso. Esta cementación se produce tras aplicarse el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que, en presencia de CO_2 atmosférico, se transforma en carbonato cálcico (CaCO_3) [9]. Sin embargo, este método tradicional posee ciertos inconvenientes para su uso en restauración: limitada solubilidad del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en agua, riesgos asociados al empleo de agua (disoluciones, recristalizaciones,...), escasa penetración en el sistema poroso, o generación de un velo blanquecino en superficie [10].

Investigaciones realizadas por la Universidad de Florencia permitieron comprobar que estos efectos perjudiciales podían ser resueltos con la aplicación de dispersiones coloidales de nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en alcoholes de cadena corta, por ejemplo 1-propanol. El tamaño nanométrico de las partículas garantiza una gran estabilidad de la dispersión, favoreciendo su penetración en el sistema poroso y la precipitación en CaCO_3 en presencia de CO_2 [10]. La forma óptima de obtención de las nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [2], las concentraciones, la complementación con otros compuestos (nanopartículas de hidróxido de bario o de magnesio) [2] o el medio alcohólico empleado como vehículo [11], son en la actualidad objeto de investigación con la finalidad de optimizar este tratamiento [12].

A pesar de ello, en la actualidad ya se comercializan diferentes productos (Nanorestore®, CaLoSil®) que avalan la acogida que este tipo de tratamientos comienza a tener en el campo de la restauración.

3.2. Metodología de aplicación y resultados

A pesar de que existen ciertas diferencias entre los productos comercializados [12], la metodología para el tratamiento es similar. Tras analizar los factores intrínsecos y extrínsecos del bien a consolidar, se procede a la aplicación del producto mediante pulverización o a brocha, protegiendo previamente la superficie a tratar con un papel japonés. Según el estado del material tratado se requerirán diferentes grados de concentración de la disolución, así como un mayor o menor número de aplicaciones [13],

[14]. Es importante mantener un alto grado de humedad para favorecer el proceso de precipitación [15], por lo que tras aplicar el producto se recomienda colocar una papeta de pasta de celulosa húmeda o pulverizar agua con cierta frecuencia. De este modo, se facilita que el producto llegue a penetrar sin generar velos blanquecinos sobre la superficie por una rápida carbonatación.

La consolidación comienza a ser apreciable en torno a los 9-10 días, si bien es cierto que el tiempo dependerá de otros factores tales como la humedad relativa, la temperatura, las características del material a consolidar [16], etc.

Numerosos son los ejemplos de consolidaciones con este tipo de tratamiento a nivel experimental, tales como las pinturas murales mayas de Calakmul [10] o de Ixcaquixtla en México, dolomitas cretácicas procedentes de la región de Redueña (norte de España) [15], la Iglesia de San Zeno en Verona (Italia) [16],..., en los que se ha comprobado su efectividad tanto como tratamiento para piedra como para revestimientos de morteros.

4. COMPARACIÓN DE TRATAMIENTOS CONSOLIDANTES

A pesar de que los datos analizados sobre estos tipos de consolidación se refieren a diferentes fases experimentales, estos pretenden visualizar la efectividad de dichos tratamientos sobre el material pétreo y afines.

En el estudio de la efectividad de la bioconsolidación realizado *ex situ*, se ha podido constatar que el peso de las muestras aumentaba tras la aplicación de los tratamientos [7]. Al no tratarse de una prueba concluyente sobre la calidad de la consolidación adquirida, se complementó con la realización de pruebas de ultrasonidos para medir la resistencia alcanzada [4] así como el "peeling tape test" para demostrar la mejora del material a la abrasión [17]. En ambos casos se comprobó que las cualidades mecánicas del material mejoraban tras el tratamiento, corroborando una óptima consolidación.

En el caso del empleo de nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, la confirmación de la mejora de la resistencia a la abrasión se realizó mediante una torunda de algodón, observándose que, los pigmentos pulverulentos, en el caso de una pintura mural, quedaban consolidados [10].

En cuanto a los polimorfos obtenidos como cementantes, en el caso del empleo de bacterias carbonatogénicas dependerá en gran medida del sustrato mineralógico, estribando los resultados entre calcita o vaterita, siendo este último un polimorfo más inestable [6]. En el caso de la consolidación con nanopartículas, la humedad relativa durante el proceso de consolidación es vital para la obtención de calcita, observándose en las fases iniciales otros polimorfos con vaterita y aragonito [12], [15].

Acerca de la penetración del tratamiento, en el primer consolidante estudiado dependerá tanto de la composición y estructura del sustrato como de las bacterias presentes durante la bioconsolidación, estando entre 15-30 mm. [6]. Así mismo, el sistema poroso no se ve saturado, a pesar de la ligera reducción del tamaño de los mismos [4]. Este hecho contrasta con la aplicación de nanopartículas, cuyo análisis de penetración se basó en la aplicación

ex situ mediante ascensión capilar. Los resultados mostraron que los poros de menor tamaño quedaban ocluidos, alcanzando la consolidación unos 15 mm. [15].

En cuanto al color, la piedra no sufre cambios perceptibles por el ojo humano en ninguno de los tratamientos analizados, tal y como han corroborado las pruebas colorimétricas [15],[17].

Por último, una de las ventajas que presenta la consolidación bacteriana es que mantiene entornos de pH alcalinos (8-9,5) [6], por lo que actúa como antifúngico natural [5].

5. CONCLUSIONES

Las diferentes técnicas de consolidación analizadas en este artículo, a pesar de encontrarse comercializadas y de los resultados obtenidos, siguen estando en fase experimental en algunos aspectos, sin poderse corroborar aún los efectos que generarán en los bienes a largo plazo ni su durabilidad. También es importante resaltar el carácter irreversible de estos tratamientos, por lo que se debe extremar la precaución de cara a la conservación del bien.

Antes de la elección como tratamiento definitivo, deben realizarse pruebas o catas para establecer la viabilidad del tratamiento en cuanto a su eficacia e idoneidad. Además, es importante analizar otros parámetros tales como su facilidad de aplicación por parte del restaurador, el tiempo de consolidación o el coste de su empleo, factores a tener en cuenta a la hora de realizar los proyectos y presupuestos de restauración. En este sentido, a pesar de los buenos resultados obtenidos con la bioconsolidación, la necesidad de externalizar los trabajos de aplicación puede suponer un sobrecoste en el presupuesto, a diferencia de la aplicación de nanopartículas, cuyos resultados en torno a la penetrabilidad no han sido tan óptimos.

Para finalizar, alentar a continuar desarrollando nuevas investigaciones en torno a esta tipología de tratamientos, con el fin de ver garantizadas las expectativas que en torno a los mismos se están generando desde el campo de la conservación-restauración.

REFERENCIAS

[1] M. Alcalde Moreno, "La alteración de la piedra en los monumentos", *Actas de la jornada técnica Tratamientos de conservación aplicados a materiales pétreos en construcciones históricas*, 2007, Abril, 13-28

[2] D. Chelazzi, G. Poggi, Y. Jaidar, N. Toccafondi, R. Giorgi y P. Baglioni, "Hydroxide nanoparticles for cultural heritage: Consolidation and protection of wall paintings and carbonate materials", *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 392, 42-49, 2013, doi: 10.1016/j.jcis.2012.09.069

[3] N. Kaur Dhami, M. Sudhakar Reddy y A. Mukherjee, "Application of calcifying bacteria for remediation of stones and cultural heritage", *Frontiers in Microbiology*, 2014, 5, doi: 10.3389/fmicb.2014.00304

[4] C. Jimenez-Lopez, F. Jroundi, C. Pascolini, C. Rodriguez-Navarro, G. Piñar-Larrubia, M. Rodriguez-Gallego y M.T. Gonzalez-Muñoz, "Consolidation of quarry calcarenite by calcium carbonate precipitation induced by bacteria activated among

the microbiota inhabiting the stone", *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2008, 62, 352-363, doi: 10.1016/j.ibiod.2008.03.002

[5] J. Ettenauer, G. Piñar, K. Sterflinger, M.T. González-Muñoz y F. Jroundi, "Molecular monitoring of the microbial dynamics occurring on historical limestone buildings during and after the in situ application of different bio-consolidation treatments", *Science of the Total Environment*, 2011, 409, 5337-5352, doi: 10.1016/j.scitotenv.2011.08.063

[6] C. Rodríguez-Navarro, F. Jroundi, M. Schiro, E. Ruiz-Agudo y M.T. Gonzalez-Muñoz, "Influence of substrate mineralogy on bacterial mineralization of calcium carbonate: implications for stone conservation", *Applied and Environmental Microbiology*, 2012, 78 (11), 4017-4029, doi:10.1128/AEM.07044-11

[7] F. Jroundi, P. Gómez-Suaga y C. Jiménez-López, "Stone-isolated carbonatogenic bacteria as inoculants in bioconsolidation treatments for historical limestone", *Science of the Total Environment*, 2012, 425, 89-98, doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.02.059

[8] Web de KBYO Biological. <http://kbyobiological.com>

[9] M. Galán-Ruiz, "Cal, un antiguo material como una renovada opción para la construcción", *Ingeniería Investigación y Tecnología*, 2011, XII (1), 93-102, ISSN: 1 405-7743 FI-UNAM

[10] P. Baglioni, D. Chelazzi, R. Giorgi, E. Carretti, N. Toccafondi y Y. Jaidar, "Commercial Ca(OH)₂ nanoparticles for the consolidation of immovable works of art", *Applied Physics A*, 2014, 114 (3), 723-732, doi: 10.1007/s00339-013-7942-6

[11] C. Rodríguez-Navarro, A. Suzuki y E. Ruiz-Agudo, "Alcohol dispersions of calcium hydroxide nanoparticles for stone conservation", *Langmuir*, 2013, 39 (36), 11457-11470, doi: 10.1021/la4017728

[12] L.S. Gómez-Villalba, P. López-Arce, R. Fort, M. Álvarez de Buergo y A. Zornoza, "Aplicación de nanopartículas a la consolidación del patrimonio pétreo", *La ciencia y el arte III. Ciencias experimentales y conservación del patrimonio*, 2011, 38-57

[13] Web de IBZ Salzchemie GmbH & Co. <http://www.ibz-freiberg.de/en/Stone-conservation>

[14] Web de CTS. <http://www.ctseurope.com/en/scheda-prodotto.php?id=232>

[15] L.S. Gómez-Villalba, P. López-Arce, A. Zornoza, M. Álvarez de Buergo y R. Fort, "Evolución del tratamiento de consolidación de dolomías mediante nanopartículas de hidróxido de calcio en condiciones de alta humedad relativa", *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*, 2011, 50 (2), 85-92, doi: 10.3989/cyv.122011

[16] L. Dei y B. Salvadori, "Nanotechnology in cultural heritage conservation: nanometric slaked lime saves architectonic and artistic surface from decay", *Journal of Cultural Heritage*, 2006, 7, 110-115, doi: 10.1016/j.culher.2006.02.001

[17] F. Jroundi, E.J. Bedmar, C. Rodríguez-Navarro y M.T. Gonzalez-Muñoz, "Consolidation of ornamental stone by microbial carbonatogenesis", *1st International Global Stone Congress*, Alicante, 2010, Marzo



Javier Becerra Luna recibió el título de Graduado en Conservación y Restauración de Bienes Culturales por la Universidad de Sevilla en 2014. Actualmente cursa el Máster de Técnicas de Diagnóstico del Estado de Conservación del Patrimonio Histórico en la Universidad Pablo de Olavide.