

V Jornadas FICAL - Fórum Ibérico da Cal
LNEC, 23-25 Maio 2016

Nanostructured lime-base materials for the conservation of historical renders: Advantages, Limitations, Progresses up to date

PhD research Giovanni Borsoi

Promotor: R. van Hees

Co-promotor: Barbara Lubelli

External advisors: Rosário Veiga, António Santos Silva

Conservação → Consolidação



Argamassas

Beja, PT



Pedras
Calcárias

Kessel, NL

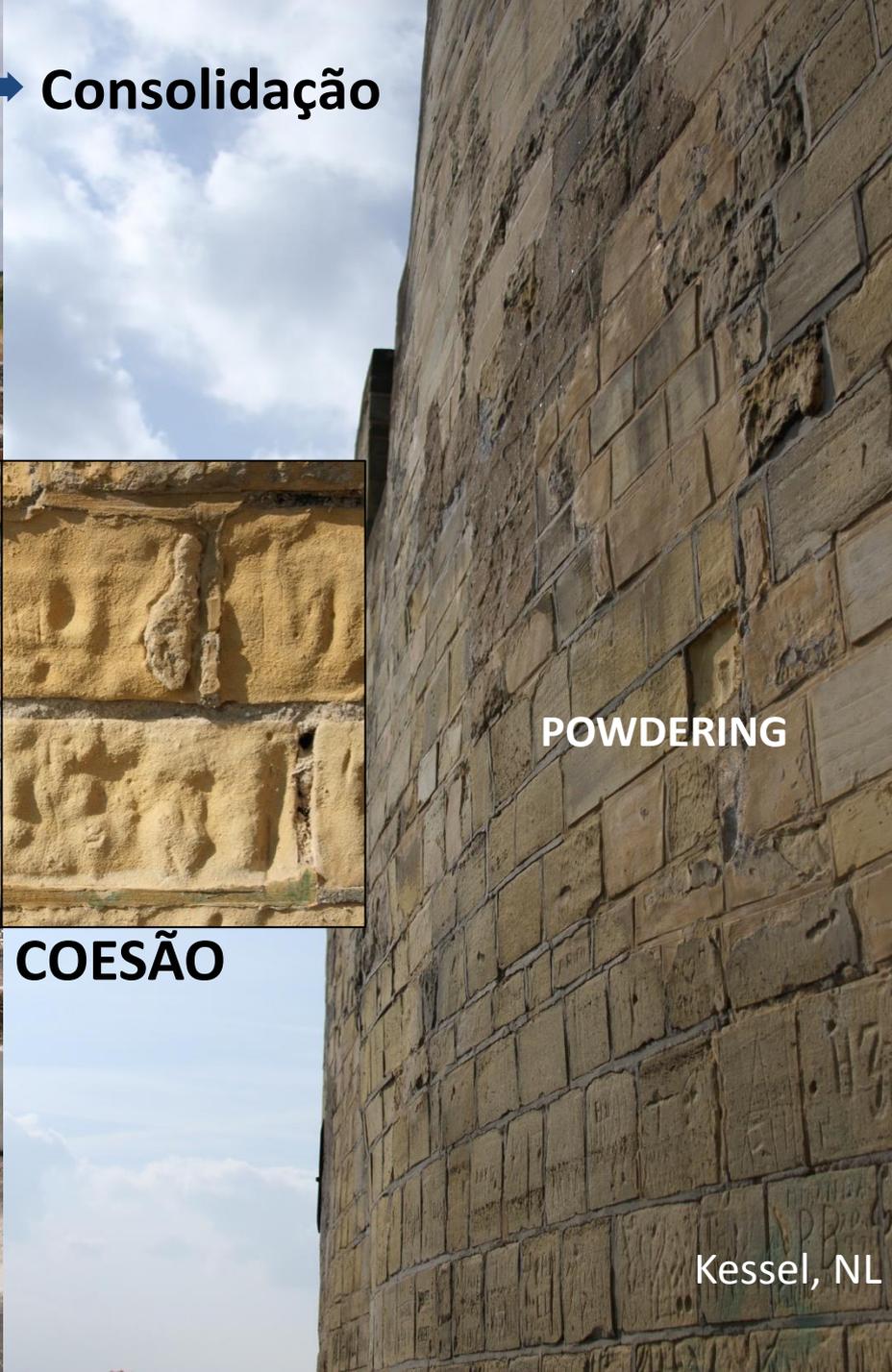
Conservação → Consolidação



SANDING



PERDA DE COESÃO



POWDERING

Beja, PT

Kessel, NL

Consolidantes & Património Construído



Recuperar a coesão perdida



Nebulização

Pincel



Maastricht Limestone



Renders - Plasters



X Consolidantes Orgânicos ➤ incompatibilidade

(e.g. acrilatos, resinas epoxy etc.)

Consolidantes & Património Construído



Recuperar a coesão perdida



Nebulização

Pincel



Maastricht Limestone



Renders - Plasters



✓ Consolidantes Inorgânicos

➤ compatibilidade & durabilidade

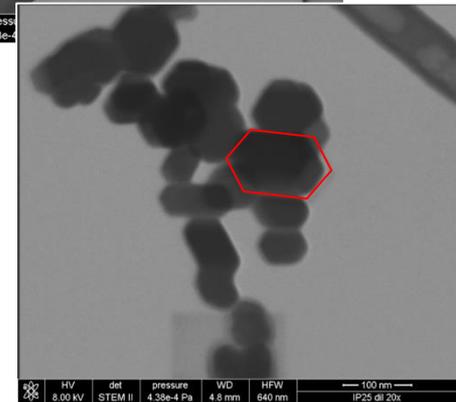
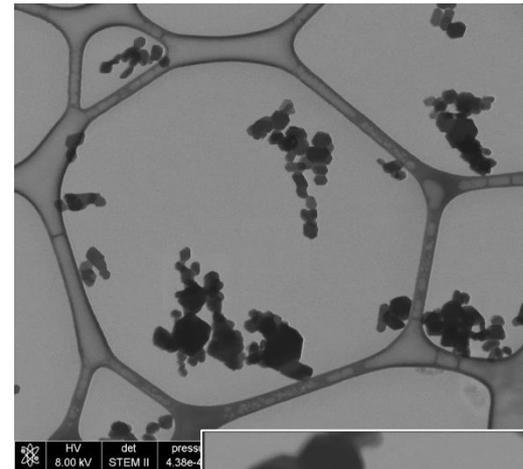
(e.g. barite, água de cal, hidróxido de cálcio, alguns silicatos ect.)

➤ **Nanocal**

Nanocal - Nanolime

Nano-Ca(OH)₂: sistema multi-fase ➔ dispersão coloidal

- **Dispersão de nanopartículas de cal**
- Dispersão em álcool (EtOH, iPOH)
- Nanopartículas 50-400nm, morfologia planar-hexagonal



Nanocal - Aplicações

(>100 artigos, vários casos de estudo documentados)

- **Pré-consolidante** – fresco/pinturas murais, sgraffito
- **Consolidantes para materiais calcários ex.** pedra calcária, argamassas e revestimentos a base de cal
 - ✓ em combinação com outros consolidantes (e.g. TEOS-based ou $\text{Ba}(\text{OH})_2$)
 - ✓ em cima de outros consolidantes (e.g. Paraloid B72)
 - ✓ aplicação a pincel ou spray, também possível injeção (*grouting*)
 - em presença de sais ou elevada humidade (ex. hipogeus)
 - em papel, madeira, couro, ossos arqueológicos
- **Deacidificação** de materiais a base de celulosa (e.g. papel, madeira → e.g. Vasa warship)
- **Efeito anti-bactérico - desinfetante**, elimina qualquer colonizações biológica
- **Baixa toxicidade do etanol, NZ toxicidade das nanopartículas de cal:** seguro para os operadores, eco-compatível
- $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2$ nanoestruturado: consolidação e revestimentos auto-limpantes
- **Aditivos para cimentos:** e.g. nanoC-H + nanosilica fume (nanoSF) →
C-S-H , elevada reactividade

Nanocal

☞ consolidante para revimentos a base de cal e pedras calcárias

Nano-Ca(OH)₂: nanopartículas de cal dispersadas em álcoois



Nanorestore, CTS, Italia

- ✓ Compatibilidade e elevada durabilidade
(> TEOS)
- ✓ Elevada reatividade (>75% RH), estabilidade, conteúdo de cal
(> água de cal)
- ✓ Baixa toxicidade, eco-compatibilidade

Nanocal

☞ consolidante para revimentos a base de cal e pedras calcárias

Nano-Ca(OH)₂: nanopartículas de cal dispersadas em álcoois



CaloSil, IBZ, Alemanha

- ✗ Limitada penetração e deposição em profundidade
→ escassa eficácia
- ✗ Embranqueamento superficial

Gap científico

Transporto e deposição de nanopartículas de cal dentro de substrato calcários?



Como pode ser incrementada a eficácia da nanocal?

Objectivos do doutoramento

- A. Perceber as limitações da nanocal
- B. Melhorar o desempenho da nanocal como consolidante para pedra calcária e revestimentos a base de cal
- C. Otimizar a metodologia de aplicação (protocolo)

Requisitos

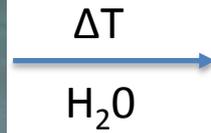
Eficácia: *consolidação em profundidade*

Compatibilidade: *técnica e estética com o material histórico tratado*

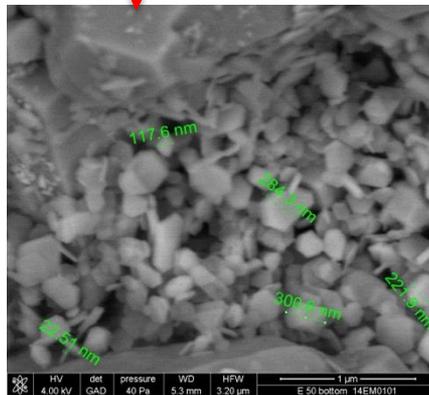
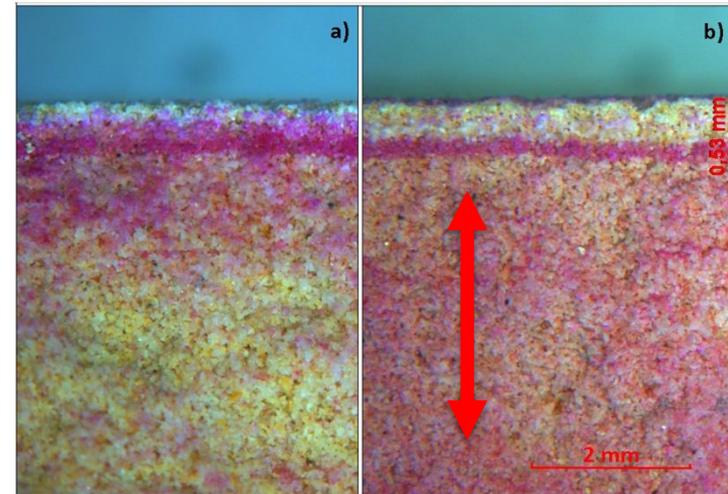
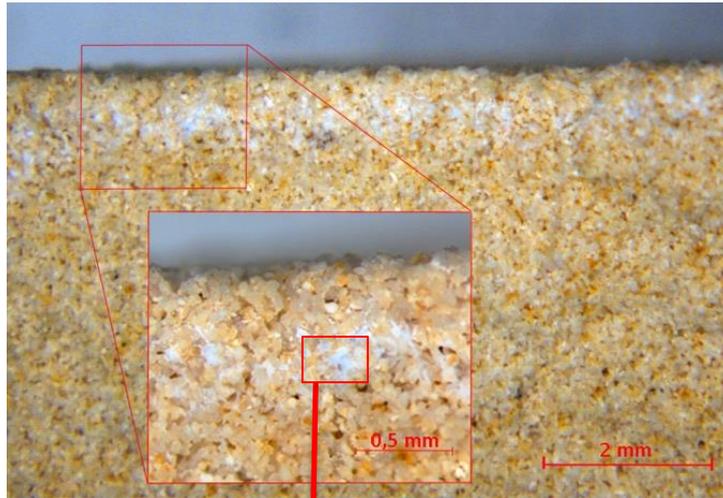
Durabilidade *aos agentes antrópicos e atmosféricos*

Abordagem e campanha experimental

1. Síntese e modifica do solvente da nanocal



2. Compreender o **transporto** e a **deposição**



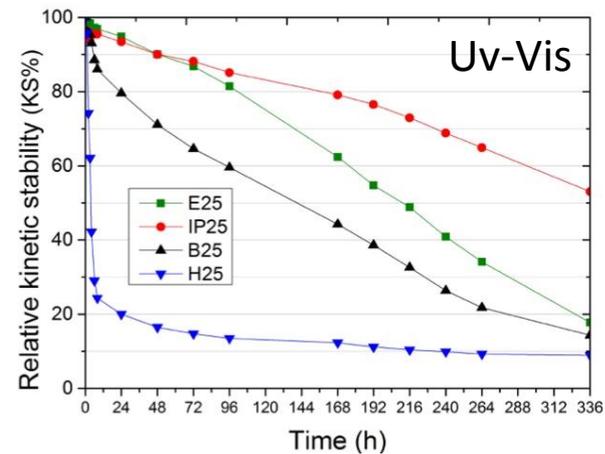
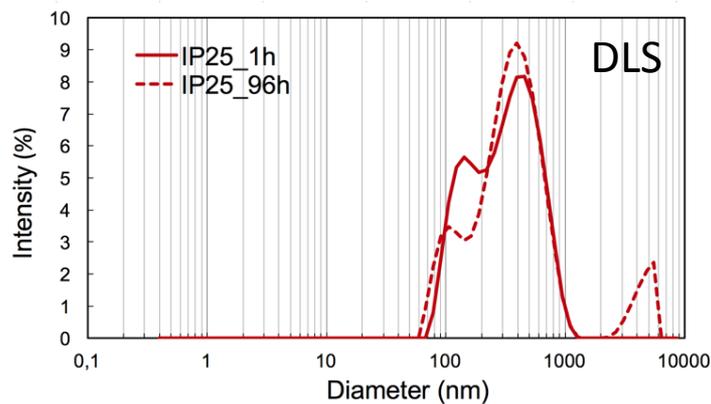
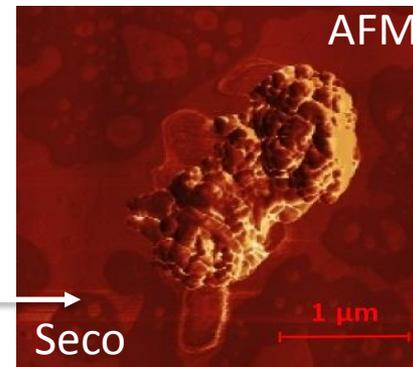
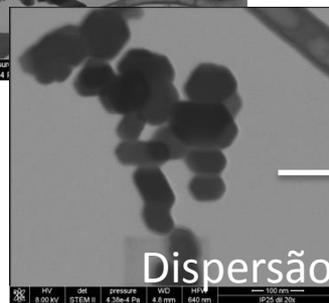
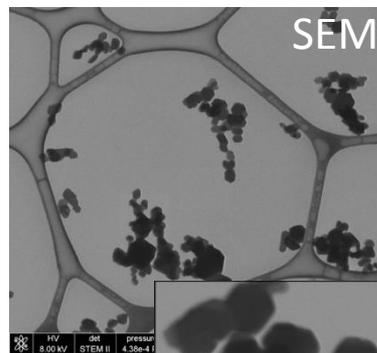
→ Uma parte das nano partículas volta à superfície de evaporação

3. Caracterização das nanocais



Morfologia
& nano-dimensão

Estabilidade cinetica
& nano-dimensão



4. Substratos calcários

Pedra calcária Maastricht

(Limburg, NL & B)

Elevada porosidade, 99% CaCO_3 , cor amarelada (óxidos de Fe)



Pedra calcária Migné (França)

Homogénea, compacta, quase puro calcário (99.9%), cor branca



Argamassas a base de cal

Provetes de laboratório, cal : agregado 1:4, cal aérea, agregados silícicos <2mm. (perda de coesão simulada, LNEC)

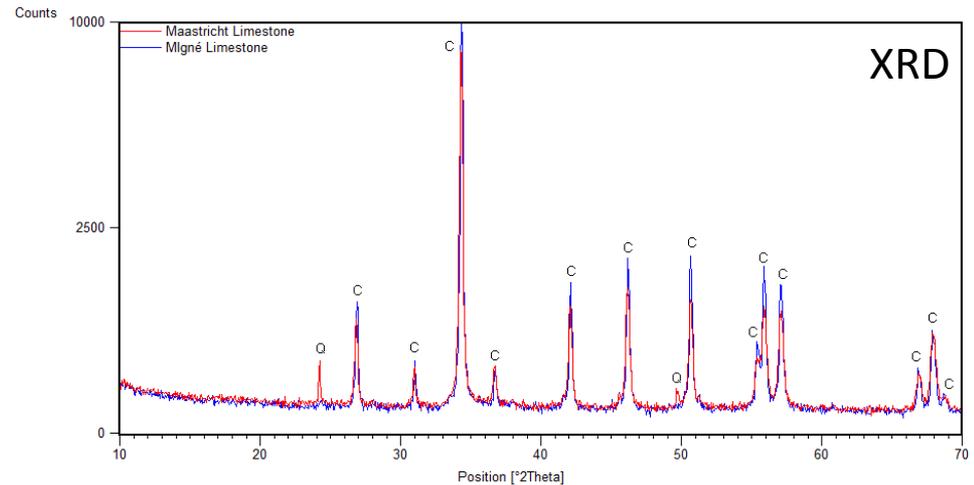
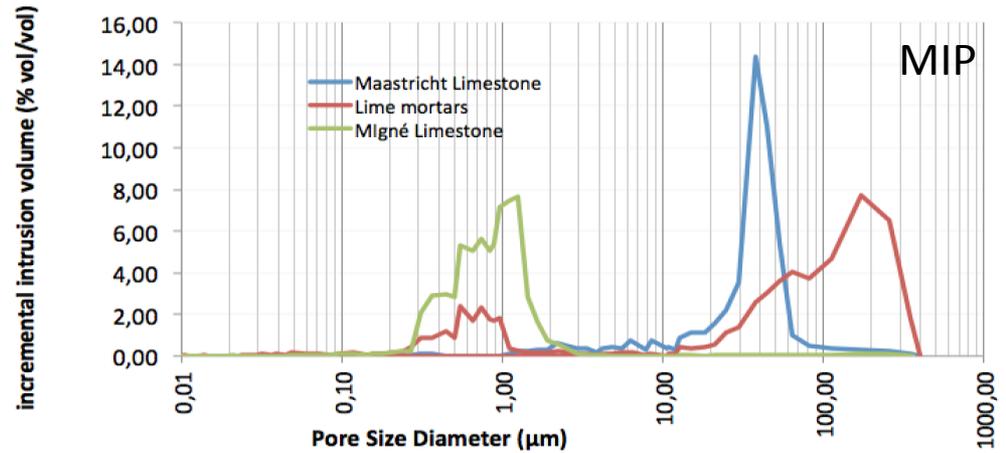


4. Propriedades dos substratos calcários

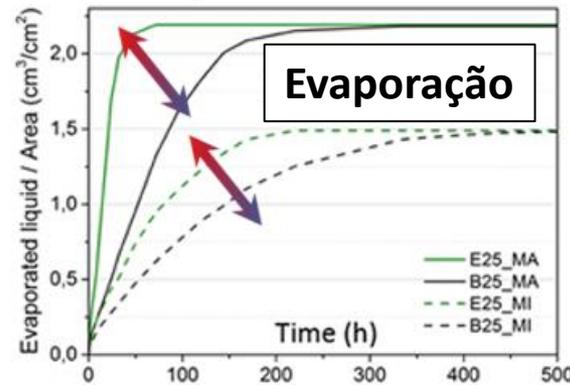
Pedra calcária Maastricht



Argamassas a base de cal

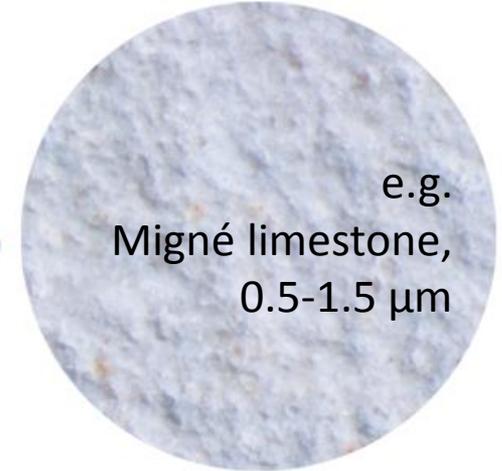


5. Modifica da nanocal em base as propriedades do material a ser tratado a ser tratado



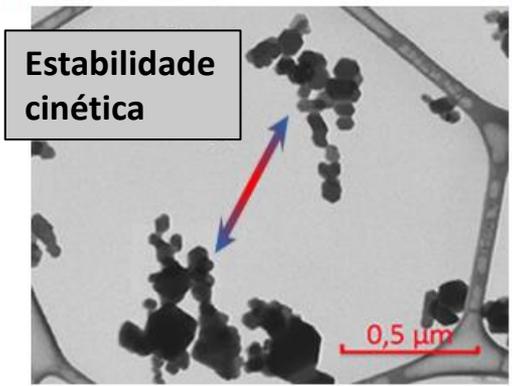
e.g.
Maastricht limestone,
37 μm

Substratos muito porosos



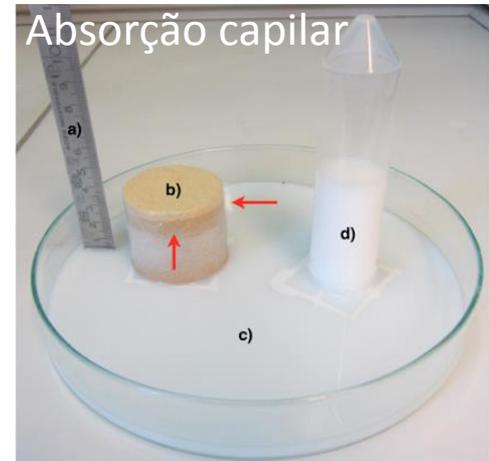
e.g.
Migné limestone,
0.5-1.5 μm

Substratos pouco porosos



Modifica do solvente : possível solução para aumentar a deposição em profundidade

6. Protocolo para a **aplicação** da nanocal em pedras calcárias e argamassas a base de cal



- Quantidade de nanocal, num. de aplicações
- Intervalo entre aplicações

Recomendações para aplicação da nanocal

- Preparação: validade + ultrassons 10-15mins
- Verificar a porosidade (e/ou estado de conservação) do substrato calcário:

Poros 'grossos' (>10 μ m, ex. argamassas tradicionais e pedras calcárias degradadas): as dispersões a base de álcool podem ser diluídas com % de água (5-20%), assim favorecendo a deposição em profundidade. Podem-se usar dispersões mais concentradas (até 25g/l)

Poros 'finos' (<3 μ m, pedras calcárias compactas): usar dispersões a base de EtOH ou IpOH, possivelmente diluídas (ex. 5g/l ou menos), ensaios para verificar penetração. Neste último caso, avaliar um outro produto. Eventualmente fazer um pré-tratamento de puro EtOH ou IpOH, que pode ajudar na penetração.

- Presença de sais e humidade: deve ser controlada, adaptando eventualmente a composição da nanocal.
- Humidade relativa: >65-75 RH% para a carbonatação em uns dias (maior a humidade, melhor a carbonatação e eficácia).

O que é que falta para otimizar os tratamentos a base de nanocal?

Sistema modular para consolidação de nanocal ?

| Nanocal: Sistema multi-fase | | | | Propriedades dos materiais | Condições externas | Metodologia de aplicação |
|--------------------------------|--------------|--------------------------|----------------|---|-------------------------|-----------------------------|
| Nanopartículas | | Solvente | | Composição química | Condições ambientais | Absorção capilar |
| Dimensão | Concentração | Estabilidade cinética | Evapora ção | Porosidade e distribuição porosimetrica | Sais | Spray |
| | | | | | Humidade | Pincel |

++ More applications e.g. increase coatings with high surface area and wettability, or specific functionalized properties

Thanks!

Giovanni Borsoi: G.Borsoi@tudelft.nl

TNO innovation
for life

<http://www.nanomatch-project.eu>



LABORATÓRIO NACIONAL DE ENGENHARIA CIVIL

Limecontech - PTDC/ECM/100234/2008,
FCT – Fundação para Ciência e tecnologia

Conservation through consolidation

CONSERVATION

- Preservation of Original render;
- >> **Durability**,
- >> **Sustainability** (less materials and incorporated energy);
- >> **Technical/Scientific requirements.**

VS

SUBSTITUTION

- Historical and artistical **loss.**
- >> **Compatible** materials with original ones;
- >> **Less durable** substitution renders;
- >> Bigger risks of **unsuccess**;

Beja, PT

Kessel, NL

| Common name | Advantages | Disadvantages | Risks |
|----------------------------|--|--|---|
| Nanolime | <ul style="list-style-type: none"> ✓ active phase content ✓ chemical compatibility with calcareous materials ✓ non-aqueous system (suitable for salt laden mortars) | <ul style="list-style-type: none"> ✗ particle size: limiting factor for fine porous mortars? ✗ fast alcohol evaporation may cause CaCO₃ deposits near the surface | <ul style="list-style-type: none"> ⊗ white haze due to fast alcohol evaporation (high temperature or air ventilation) ⊗ high product concentration or too many applications or too fine pores in treated mortar |
| Silicic acid esters | <ul style="list-style-type: none"> ✓ strengthening effect ✓ penetration depth ✓ chemical compatibility with the earthen mortar binder or sandstone | <ul style="list-style-type: none"> ✗ SiO₂ ≠ CaCO₃ ✗ hydrophobic features | <ul style="list-style-type: none"> ⊗ white, glossy surface ⊗ surface over-strengthening (wrong concentration choice or application on wet or salty laden mortar) ⊗ detachment |