

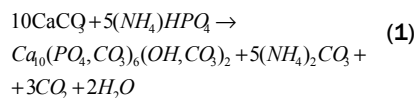
Consolidación de la Piedra Natural con Hidroxiapatito: Evaluación de los Cambios en el Sistema Poroso

/ EDUARDO MOLINA PIERNAS (1,*), GIUSEPPE CULTRONE (1)

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, Avda. Fuentenueva s/n, 18002, Granada (España)

INTRODUCCIÓN

En los últimos años se ha estado investigando sobre un consolidante basado en fosfato, concretamente en hidroxiapatito, generado a partir de hidrogenofosfato diamónico según la siguiente reacción (Ec. 1) (Sassoni et al., 2011, 2013):



En este proceso, el fosfato reacciona con el carbonato cálcico de la roca para formar el hidroxiapatito que realizará la función de consolidante.

La formación de hidroxiapatito puede generar cambios en el sistema poroso de los materiales pétreos. Por ello, conocer la porosidad, tamaño e interconexión de los poros de una roca así como los cambios que pueden introducirse al aplicar el consolidante es importante si tenemos en cuenta que los poros son vías preferentes de acceso para la circulación de agentes de deterioro en su seno.

En este trabajo se pretende evaluar la influencia de un consolidante fosfatado sobre el sistema poroso de cuatro tipos de rocas sedimentarias.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se seleccionaron cuatro variedades de piedra natural: la calcarenita de Santa Pudía (SP) explotada en Escúzar, el travertino de Albox (TA) extraído de Albox, la arenisca Ronda (AR) procedente de Ronda y la Molinaza Roja (MR) de Montoro. SP es una arenisca calcárea miocena compuesta principalmente por bioclastos y muy poco cementada (Molina et al., 2011a). TA, de edad Pleistoceno, es un travertino altamente compacto y con

una importante laminación (Molina et al., 2011a). AR es una calcarenita miocena con un importante porcentaje de cemento y matriz (Molina et al., 2011b). MR es una arenisca fuertemente laminada compuesta por cuarzo y poco feldespato (Molina et al., 2011b).

Las probetas de las cuatro variedades de roca se sumergieron en una solución 1M de hidrogenofosfato diamónico durante tres días siguiendo el mismo procedimiento propuesto por Sassoni et al. (2011 y 2013). Tras este período, se lavaron con agua destilada (cambiada cada día) para la eliminación del exceso de producto que no reaccionó, también durante tres días.

La porosidad y distribución del tamaño de poro de las probetas antes y después del tratamiento se determinó mediante porosimetría por inyección de mercurio (PIM), usando un equipo Micromeritics Autopore III modelo 9410, el cual cubre un rango de poro, aproximadamente, desde 0.003 a 360 µm. El coeficiente de permeabilidad al vapor de agua (Kv) se obtuvo según la normativa NORMAL 21/85 (1985) en probetas de espesor de 1 cm. La compacidad de las muestras se calculó a través de la medición de la propagación de ondas ultrasónicas (US) sobre probetas de 5 cm de lado, usando un equipo Panametrics HV Pulser/Receiver 5058PR con osciloscopio acoplado modelo Tektronix TDS 3012B. Respecto al ensayo de permeabilidad al vapor de agua y al de ultrasonidos, las probetas primero fueron ensayadas sin aplicar el consolidante, y posteriormente, tras aplicarlo, se volvieron a ensayar para evaluar los posibles cambios producidos.

RESULTADOS

Composicionalmente, tres litotipos son carbonatados (SP, TA y AR) y uno

silicatado (MR). Como se muestra en la eq. (1), el hidroxiapatito necesita de carbonato cálcico para su formación. En el caso de MR, existe un porcentaje de CaO, aproximadamente en torno al 5% (Molina et al., 2011b) procedente de cemento calcáreo esencialmente, por lo que la reacción de consolidación pudo ocurrir.

En la fig. 1 se muestran las curvas porométricas y los valores de porosidad obtenidos mediante PIM. Las muestras tratadas con hidroxiapatito (HAP) han tenido como tendencia general, una disminución mínima de la porosidad, siendo mayor en MR. Esta disminución está asociada a la menor cantidad de poros, principalmente, presentes en el rango comprendido entre 0,01 y 1 µm. Es, por tanto, en este rango donde se verifica la mayor precipitación de consolidante. Además, se puede ver la distribución general en cada litotipo se mantiene entre las muestras sin tratamiento y las tratadas. Según Rodríguez-Navarro & Doehne (1999) la máxima presión de cristalización por sales ocurre en dicho rango, por lo que la disminución de su porcentaje supone una ventaja de cara a la durabilidad.

En la Tabla 1 se presentan los valores del coeficiente de permeabilidad al vapor de agua (Kv y Kv_{HAP}). Se puede observar como SP presenta el valor más elevado debido a su elevada porosidad (fig. 1). Por el contrario, el valor más bajo, en probetas sin tratamiento corresponde a AR. TA y MR muestran valores similares, pero ligeramente más elevados que AR. Los resultados de las probetas tratadas (Kv_{HAP}) indican que en los litotipos SP, AR y MR, la permeabilidad ha aumentado, especialmente en el caso de SP. En cambio, en TA, el valor ha disminuido respecto a las muestras sin tratamiento. En este caso, la precipitación del consolidante ha provocado un relleno de parte de los poros, generando una

palabras clave: Consolidante, hidroxiapatito, caliza, arenisca, sistema poroso

key words: Consolidant, hydroxyapatite, limestone, sandstone, porous system

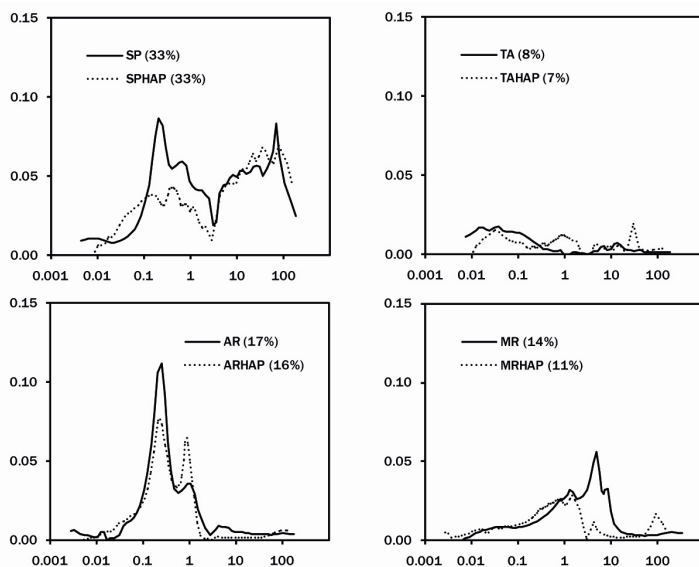


fig 1. Curvas porométricas de probetas sin consolidante (línea continua) y con consolidante (línea discontinua). EL porcentaje entre paréntesis expresa el valor de porosidad de cada una de las variedades.

disminución tanto del porcentaje de porosidad así como de K_v y teniendo en cuenta que ya de por sí el sistema poroso de este litotipo se encuentra mal conectado (Molina et al., 2011a) hace que disminuya aun más la interconexión entre los poros. No obstante, los cambios de permeabilidad que han ocurrido han sido dispares entre las muestras del mismo litotipo, así como el valor de la desviación estándar indica. Por ello, teniendo este hecho presente, se puede decir que la aplicación del consolidante no modifica la permeabilidad al vapor de agua.

Los resultados de ultrasonidos (US y US_{HAP} , Tabla 1) muestran un leve aumento de la velocidad de propagación de las ondas P excepto en AR. Los valores de la desviación estándar ponen de manifiesto que estas muestras son algo heterogéneas en la medida de ultrasonidos, hecho que se debe fundamentalmente a factores texturales.

CONCLUSIONES

A partir del estudio de un consolidante fosfatado aplicado a cuatro tipos de rocas sedimentarias se han obtenido las siguientes conclusiones:

- existe una buena compatibilidad del

consolidante con materiales pétreos carbonatados y silicatados;

- el consolidante ha generado una leve disminución de la porosidad y una en la curva porométrica;
- la aplicación del consolidante favorece la disminución del volumen de poros en rangos susceptibles de ser alterados por la cristalización de sales;
- los valores de permeabilidad no han sido modificados significativamente,
- los valores de ultrasonidos han reflejado un ligero aumento de la velocidad debido al relleno parcial de poros por parte del hidroxiapatito.

Los resultados obtenidos son prometedores y nos impulsan a seguir investigando con este consolidante. No obstante, se hace necesario un estudio más completo realizando nuevos ensayos y llevando a cabo otros procedimientos de aplicación.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Proyecto de Investigación P09-RNM-4905 y por el Grupo de Investigación RNM 179 (Junta de Andalucía).

REFERENCIAS

Molina, E., Cultrone, G., Sebastián, E., Alonso, F.J., Carrizo, L., Gisbert, J., Buj, O. (2011a): The pore system of sedimentary rocks as a key factor in the durability of building materials. *Eng. Geol.*, **118**, 110-121.

—, —, —. (2011b): Descripción petrográfica y química de dos materiales pétreos empleados en el Patrimonio Construido de Andalucía. *Macla*, **15**, 133-134.

NORMAL 21/85, 1985. Permeabilità al vapor d'acqua. CNR-ICR, Rome, Italy.

Sassoni, E., Naiudu, S., Scherer, G.W. (2011): The use of hydroxyapatite as a new consolidant for damaged carbonates stones. *J. Cult. Herit.*, **12**, 346-355.

—, Franzoni, E., Pígino, B., Scherer, G.W., Naiudu, S. (2013): Consolidation of calcareous and siliceous sandstones by hydroxyapatite: Comparison with a TEOS-based consolidant. *J. Cult. Herit.*, **14**, 103-108.

Rodríguez-Navarro, C and Doehne, E. (1999): Salt weathering: influence of evaporation rate, supersaturation and crystallization pattern. *Earth Surf. Process. Landf.* **24** 191–209.

	K_v	K_{vHAP}	US	US_{HAP}
SP	1.68 (0.15)	2.89 (0.90)	3450 (260)	3505 (257)
TA	0.55 (0.13)	0.32 (0.10)	5650 (210)	5724 (236)
AR	0.23 (0.11)	0.47 (0.06)	3843 (88)	3829 (99)
MR	0.62 (0.23)	0.79 (0.24)	3059 (302)	3139 (303)

Tabla 1. Valor medio del coeficiente de permeabilidad al vapor de agua (en $g/m^2 \times 24h$) en probetas sin consolidar (K_v) y consolidadas (K_{vHAP}) y de ultrasonidos (en m/s) en probetas sin consolidar (US) y consolidadas (US_{HAP}). Entre paréntesis se indica la desviación estándar de cada valor.