

Efectividad de los tratamientos protectores de mármol basados en la formación de capas superficiales de oxalato

/CAROLINA PERDIGÓN ALVARADO, *ALEJANDRO BURGOS CARA, ENCARNACIÓN RUIZ AGUDO

Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada. Avda. Fuentenueva S/N. 18071, Granada (España)

INTRODUCCIÓN

A lo largo de la historia el mármol ha sido usado como material de construcción en muchas partes del mundo. Hoy en día, los agentes químicos de origen tanto natural como antropogénico son la principal causa del deterioro de los elementos constructivos realizados en mármol. Esto es debido a que la rocas carbonatadas son muy susceptibles al ataque químico por atmósferas ricas en SO₂ o NO_x, las cuales tienden a acidificar el medio favoreciendo la disolución de los minerales constituyentes del mármol (calcita y/o dolomita). Asimismo, los carbonatos pueden reaccionar con los aerosoles atmosféricos o con soluciones salinas para formar otras fases minerales, tanto en superficie como en el interior del material, que modifican de forma significativa las propiedades físicas del mármol (Luque Aranda, 2010).

La importancia económica de la industria de la piedra natural así como el creciente deterioro experimentado por los materiales que forman parte de nuestro patrimonio cultural hace que sea necesario buscar soluciones que ayuden a paliar los daños sufridos tanto por los materiales usados en construcciones nuevas como por los elementos del patrimonio histórico-artístico construidos en piedra, con objeto de preservarlos para su disfrute por generaciones venideras. En concreto, es necesario diseñar tratamientos que protejan la superficie de las rocas carbonatadas (como el mármol) del ataque químico por soluciones ácidas o salinas. Con este objetivo, en este trabajo se estudian los mecanismos de formación de capas protectoras de oxalato cálcico sobre la superficie del mármol, como posible tratamiento protector frente a procesos químicos de disolución. Este tratamiento

fue propuesto por primera vez por Matteini en 1994 (Hansen et al., 2003). Sin embargo, la falta de un conocimiento detallado de los mecanismos que controlan la transformación calcita-oxalato de calcio, así como de los factores que determinan el grado de cobertura o la adhesión de las capas de oxalato al sustrato carbonatado ha limitado el desarrollo de procedimientos efectivos para la conservación del mármol basados en este tipo de tratamiento.

Los objetivos de este trabajo son (i) profundizar en el conocimiento de los mecanismos de la transformación calcita-oxalato de calcio y (ii) evaluar la eficacia de un tratamiento basado en esta transformación como método protector para mármol frente al ataque por soluciones ácidas.

METODOLOGÍA

Materiales

Para los estudios preliminares que permitieron seleccionar las condiciones de aplicación del tratamiento en mármol se utilizaron cristales de espato de Islandia (4x3x2 mm, 0,030 ± 0,005 mg). El tratamiento seleccionado se aplicó en mármol blanco de Macael, Almería (sin alterar, procedente de cantera) cortado en forma de cubos de 2 cm de lado.

Aplicación del tratamiento de oxalato

Los cristales de espato de Islandia se pusieron en contacto con 60 mL de soluciones de ácido oxálico a 20 °C, con concentraciones comprendidas entre 0,1 y 100 mM y a dos pH distintos: el natural de las soluciones (ácido, de 2,195) y a pH próximo a la neutralidad (6,5) (Ruiz-Agudo et al., 2013). Los cubos de mármol blanco de Macael

se sumergieron a 20 °C durante 7 días en 100 mL de una disolución 100 mM de ácido oxálico al pH natural de la solución. La mitad de las muestras fueron almacenadas a 60 °C durante los 7 días de tratamiento con objeto de evaluar el efecto de la temperatura en el desarrollo de capas de oxalato cálcico (King et al., 2014).

Estudio de los mecanismos de la transformación calcita-oxalato cálcico (cristales de espato de Islandia)

Tras la reacción con las soluciones de ácido oxálico con cristales de espato de Islandia se realizaron observaciones morfológicas y texturales de los mismos utilizando microscopía electrónica de barrido (FESEM). Se llevaron a cabo análisis de difracción de rayos X (2D-XRD) bidimensional para establecer las relaciones cristalográficas entre la calcita y los sobrecrecimientos de oxalato cálcico utilizando un difractómetro de rayos X de cristal único equipado con un detector CCD areal. Los anillos de Debye-Scherrer obtenidos se integraron radialmente para obtener patrones de difracción lineales, y se representaron las figuras de polos de las principales reflexiones de las distintas fases presentes en el sistema utilizando el software XRD2Dscan (Rodríguez-Navarro, 2006).

Evaluación de la eficacia del tratamiento de oxalato (mármol de Macael)

Con objeto de identificar las fases formadas en la superficie de los cubos de mármol, la superficie de los mismos fue analizada tras la reacción mediante espectroscopía de Micro-Raman (MR) y difracción de rayos X (DRX). La eficacia del tratamiento basado en la formación de capas de oxalato como tratamiento de protección fue evaluada mediante las siguientes técnicas y métodos:

palabras clave: Mármol, tratamiento, calcita, whewellita, reemplazamiento	key words: marble, treatment, calcite, whewellite, replacement
--	---

(i) *Ensayos hídricos normalizados.* Estos ensayos se realizaron para determinar la capacidad del mármol para absorber y retener agua antes y después del tratamiento con oxalatos, ya que esta característica determina en gran medida su susceptibilidad al deterioro.

(ii) *Tests de resistencia a ácidos.* Estos ensayos consistieron en sumergir los cubos de mármol (tratados y sin tratar) en 120 mL de una disolución de HCl con un pH inicial de 4 registrando de manera continua la concentración de calcio libre y el pH de la disolución. Para estos ensayos se utilizó un Titrimo marca Metrohm modelo Titrand-905 con un electrodo de ion selectivo de calcio y otro de pH.

(iii) *Ensayos de resistencia al taladrado (DRMS).* Estos ensayos permiten determinar la resistencia mecánica superficial de los materiales, antes y después del tratamiento. Se utilizó un taladro acoplado a un dinamómetro modelo DRMS Cordless de la marca Sint Technology. Las condiciones de trabajo fueron: velocidad de revolución de 600 rpm; rango de penetración de 10 mm/min; penetración máxima de 10 mm. Se realizaron 5-6 taladrados por muestra.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Mecanismo de la transformación calcita-oxalato de calcio

A pH ácido y 20 °C, el oxalato de calcio reacciona con los fragmentos de espato de Islandia mediante una reacción pseudomórfica de disolución-precipitación acopladas (Ruiz-Agudo et al., 2013). Esta reacción tiene lugar mediante la disolución del sustrato de calcita y la posterior precipitación de whewellita ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), que nuclea y crece epitaxialmente en la superficie (104) de la calcita según las orientaciones: $(010)_{\text{whe}} \parallel (104)_{\text{cc}}$, $[100]_{\text{whe}} \parallel [4\bar{1}4]_{\text{cc}}$ y $(100)_{\text{whe}} \parallel (104)_{\text{cc}}$, $[001]_{\text{whe}} \parallel [010]_{\text{cc}}$ (Ruiz-Agudo et al., 2013). La comparación entre las texturas obtenidas a pH ácido y neutro indica que el transporte de soluto en la interfase fluido-mineral es la etapa limitante necesaria para conseguir el acoplamiento espacial entre la disolución de calcita y la nucleación y crecimiento del oxalato de calcio. Este acoplamiento es necesario para que el reemplazamiento sea pseudomórfico y, por tanto, se reproduzcan los rasgos del

sustrato original en el producto de la reacción, lo cual se observó únicamente al pH natural (ácido) de las soluciones (Ruiz-Agudo et al., 2013).

Efectividad de las capas de oxalato como tratamiento protector superficial de rocas carbonatadas

El estudio de las muestras de mármol mediante DRX y MR tras el tratamiento reveló que la capa de oxalato formada en la superficie de los cubos de mármol es policristalina y está compuesta, al igual que en el caso de los cristales de espato de Islandia, por whewellita, distribuida de forma homogénea por toda la superficie externa de las muestras.

En los ensayos hídricos se observó un incremento de peso inicial en los ensayos por inmersión de un 0,5% aproximadamente, tanto en las muestras tratadas como en las no tratadas, tras el cual las muestras permanecen estables sin absorber más agua. De igual forma, en los ensayos de desorción todas las muestras (tratadas y no tratadas) actúan de forma similar perdiendo agua de forma rápida desde el comienzo. Esto indica que el tratamiento protector con oxalato permite el secado de las muestras de forma satisfactoria sin afectar de forma significativa a las propiedades de captación y evacuación de agua del mármol.

Por otra parte, los ensayos de resistencia a ácidos muestran cómo el tratamiento con oxalatos protege la superficie del mármol frente al ataque químico, como se deduce de los menores valores de pH y calcio medidos una vez alcanzado el equilibrio y de las menores tasas de disolución observadas en las muestras tratadas. En la muestra no tratada se alcanzan valores de pH de 8,2 y de $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{libre}}$ de 0,8 mM. En las muestras tratadas, se alcanzaron valores de pH de 5,8 y de $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{libre}}$ de 0,1 mM (20 °C) y pH de 4 y de $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{libre}}$ en torno a 0,01 mM (60 °C). Esta diferencia puede ser debida al mayor espesor de la capa de oxalato obtenida a 60 °C (King et al., 2014).

Los ensayos de DMRS, realizados para estimar la resistencia mecánica superficial de las muestras, generaron resultados muy similares en muestras tratadas y sin tratar, con valores de resistencia a la penetración para cada una alrededor de 60 N. Se deduce de

este ensayo que el oxalato de calcio depositado en la superficie del mármol forma una capa coherente con el sustrato pétreo, manteniéndose la resistencia mecánica superficial del mármol.

CONCLUSIONES

Las evidencias texturales encontradas en este trabajo de investigación demuestran que el reemplazamiento de calcita por oxalato de calcio (whewellita) es una reacción de disolución-precipitación acoplada. Se obtuvieron pseudomorfos a pH ácido, condiciones en las que la disolución de calcita está controlada por la transferencia de materia y en las que ocurre el acoplamiento espacial entre la disolución de calcita y la nucleación y crecimiento de whewellita. Asimismo, la existencia de similitudes estructurales entre calcita y whewellita parece resultar en la promoción de la cristalización de whewellita, ya que no se observó la formación de otras fases de oxalato cálcico. Los estudios realizados usando mármol blanco de Macael como sustrato mostraron cómo estas capas protegen de forma efectiva a las superficies calcíticas del ataque químico, sin afectar de forma significativa las propiedades hídricas del material y manteniendo la coherencia con el sustrato.

REFERENCIAS

- Luque Aranda, A. (2010): *Mármoles de Andalucía: Criterios de durabilidad Aplicados a su uso como Material Ornamental*, Tesis Doctoral, Universidad de Granada.
- Hansen, E., Doehne, E., Price, C., (2003): *A review of selected inorganic consolidants and protective treatments for porous calcareous materials*. *Reviews in Conservation*, **4**, 13 - 25.
- King, H.E., Mattner, D.C., Plümper, O., Gleister, T and Putnis, A.. (2014): *Forming cohesive Ca oxalate layers on marble surfaces for stone conservation. Sending to crystal growth & design*.
- Rodríguez Navarro, A.B. (2007): *Registering pole figures using an X-ray single-crystal diffractometer equipped with an area detector*. *Journal of Applied Crystallography*, **40**; 631-634
- Ruiz-Agudo, E., Álvarez-Lloret, P., Putnis, C.V., Rodríguez-Navarro, A.B. and Putnis, A. (2013): *Influence of chemical and structural factors on calcite-calcium oxalate transformation*. *CrystEngComm*, **15**, 9968-9979.