

Procesos de cristalización de carbonatos de sodio y potasio en calcarenita

Sarah Bonilla-Correa (*), Encarnación Ruiz-Agudo, Carlos Rodríguez-Navarro

Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada, 18071, Granada (España)

* corresponding author: sarahbonillacorrea@gmail.com

Palabras Clave: Cristalización de sales, Carbonato de sodio, Carbonato de potasio. **Key Words:** Salt crystallization, Sodium carbonate, Potassium carbonate.

INTRODUCCIÓN

Uno de los procesos de alteración más agresivos del material pétreo en el patrimonio arquitectónico es la cristalización de sales (Rodríguez-Navarro & Doehne, 1999). El daño que ocasionan es causado por repetidos ciclos de cristalización/disolución de sales solubles en los poros de la piedra (Coussy, 2006). La presión que es ejercida por un cristal de sal cuando crece en un espacio confinado (un poro) puede superar fácilmente la tensión de ruptura de la mayoría de los materiales pétreos produciendo disgregación y desmoronamiento (Winkler, 1997). El origen de estas sales puede ser múltiple, incluyendo el uso de materiales de restauración y conservación incompatibles con los elementos de fábrica tradicional (Doehne & Price, 2010), como es el caso de cemento Portland. Este contiene, además de sulfatos, una gran cantidad de álcalis (Na y K), que al ser lixiviados por soluciones de elevado pH (pH del cemento > 12), dada su alta capacidad de absorción del CO₂ atmosférico, dan lugar a la formación de sales de carbonato de Na y/o K en el interior del sistema poroso de los materiales pétreos, que son extremadamente dañinas para el material. Debido a la indebida utilización del cemento Portland durante varias décadas en la restauración y conservación del patrimonio es relevante entender los mecanismos de cristalización y transformación de fases en los sistemas Na₂CO₃-H₂O y K₂CO₃-H₂O, menos conocidos que los de otras sales como el sulfato de sodio o magnesio, por el potencial de estas sales para originar procesos de deterioro en materiales porosos. Para ello, se han llevado a cabo experimentos de cristalización de estas sales en probetas de calcarenita de Santa Pudia, uno de los materiales pétreos más utilizados en los edificios históricos de Granada, España.

METODOLOGIA

En la preparación de las soluciones para el carbonato sódico (Sigma Aldrich, ReagentPlus) se utilizó una concentración del 12 % (135,65 g/L) siguiendo el estudio de Ruiz-Agudo et al. (2015). Para el carbonato de potasio (Sigma Aldrich, anhydrous, free-flowing, Redi-Dri™, ACS reagent, ≥ 99 %) se utilizó una concentración del 53 % (824 g/L). Todas las soluciones fueron preparadas con agua Milli-Q®. Se llevaron a cabo dos tipos de ensayos de cristalización de sales: el primer tipo fue realizado siguiendo la norma española UNE-EN 12370:2020 para determinar la resistencia a la cristalización de sales, utilizando probetas de 3x3x3 cm. Cada ciclo consistió en 20 horas de secado en el horno a 105 °C, 2 horas a temperatura ambiente y 2 horas de inmersión en la solución salina. Un segundo tipo de ensayo fue el ensayo de ascenso capilar (no normalizado), que se realizó en una cámara climática (Binder KMF 115) a una temperatura de 25 °C y humedad relativa de 35 % (constantes), en probetas de 3x3x30 cm. Las eflorescencias y su distribución en el seno del material pétreo fueron analizadas mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía FTIR y Raman, termogravimetría (TG-DSC), y microtomografía computerizada de rayos-X (μCT) y medidas de propagación de pulsos ultrasónicos en toda la probeta.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el ensayo de ascenso capilar se observó en primera instancia la formación de eflorescencias de carbonato sódico adheridas a la superficie de la probeta, generando una costra alrededor del sustrato que con el tiempo se desprendía; en cambio, en el carbonato potásico las eflorescencias formadas fueron de tipo botroidal, pero en pocos días se desprendían. En ninguno de los dos casos se observó alteración del material pétreo en estas condiciones ambientales. Con las imágenes de μCT (Fig. 1) se pudo observar cómo los cristales de K₂CO₃ se distribuyen formando un cono con el vértice aproximadamente en el centro de la probeta. En el caso del Na₂CO₃ los cristales se distribuyen en las paredes de la probeta formando una capa de espesor entre 0,5-1,5 cm justo debajo de la superficie del material. Las

medidas de propagación de pulsos ultrasónicos, realizadas a distintas alturas de la probeta, revelaron un aumento de la velocidad de propagación en las zonas con sales debido al relleno de poros por los carbonatos. En los dos casos se detectó un relleno parcial de la porosidad por los carbonatos.



Fig 1. Imágenes de tomografía de rayos X tomadas tras el ensayo de capilaridad de probetas de calcarenita de Santa Pudía 3x3x30 cm, por la altura de la muestra la tomografía se hizo en dos secciones. a) Probeta con carbonato potásico b) Probeta con carbonato de sodio.

En el ensayo normalizado se realizaron un total de 30 ciclos. En el caso del ensayo con Na_2CO_3 se observó un aumento de peso en las muestras hasta un máximo del 7 %, a partir del cual se empezaron a ver daños en las probetas. En el ciclo 24, una de estas probetas se rompió totalmente y en el ciclo 26 otra presentó fracturas. En cambio, en el caso del K_2CO_3 , el aumento del peso total fue de un 25-27 %, que se estabilizó a partir de ciclo 18, y a partir del ciclo 19 aparecieron pequeñas eflorescencias botroidales que desaparecieron al día siguiente. Excepto por un cambio de color blanco en la superficie de la muestra, no se vio ningún daño a simple vista con esta sal.

Los resultados de estos ensayos muestran que Na_2CO_3 y K_2CO_3 se distribuyen de forma diferente por el interior del sistema poroso de la piedra, lo que podría estar relacionado con las diferentes propiedades de las soluciones salinas (Ruiz-Agudo et al., 2007). Asimismo, mientras que el K_2CO_3 no ocasiona ningún daño evidente en los bloques de calcarenita, el Na_2CO_3 es capaz de fracturar el material pétreo. Esto podría estar relacionado con el hecho de que, en el caso del sistema $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$, sólo existe una fase, no hidratada, mientras que en el caso del sistema $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ existen varias posibles fases, algunas de ellas hidratadas. Se ha propuesto que las transiciones de fases dentro del sistema son las responsables del daño que las sales solubles pueden provocar (Schiro et al., 2012). Nuestros resultados parecen apoyar esta hipótesis, aunque futuros experimentos de cristalización in-situ que permitan determinar la presión de cristalización y la evolución de fases proporcionarán más evidencias.

REFERENCIAS

- Coussy, O. (2006): Deformation and stress from in-pore drying-induced crystallization of salt. *J. Mech. Phys. Solids*, **54**, 1517-1547.
- Doehne E, & Price C.A. (2010): Stone conservation: an overview of current research. The Getty Conservation Institute, Los Angeles. 176 p.
- Rodríguez-Navarro, C. & Doehne, E. (1999): Salt weathering: influence of evaporation rate, supersaturation and crystallization pattern. *Earth Surf. Proc. Land.*, **24**, 191.
- Ruiz-Agudo, E., Ibañez-Velasco, A., Rodríguez-Navarro, C. (2015): Estimación del Daño a Calizas Porosas Debido a la Cristalización de Carbonato Sódico. *Macla*, **20**, 71-72.
- Ruiz-Agudo, E., Mees, F., Jacobs, P., Rodríguez Navarro, C. (2007): The role of saline solution properties on porous limestone salt weathering by magnesium and sodium sulfates. *Env. Geol.*, **52**, 269-281.
- Schiro, M., Ruiz-Agudo, E., Rodríguez-Navarro, C. (2012): Damage mechanisms of porous materials due to in-pore salt crystallization. *Phys. Rev. Lett.*, **109**, 265503.
- Winkler, E. (1997): Stone in architecture: properties, durability. Springer Science & Business Media. 315 p.