

Cambios en la Superficie de Rocas Sedimentarias tras su Exposición a HNO₃

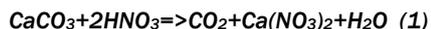
/ PATRICIA VÁZQUEZ (1,*), LUCÍA CARRIZO (1), MARTA FERNÁNDEZ (1), F. JAVIER ALONSO (1)

(1) Departamento de Geología c/Jesús Arias de Velasco s/n, Universidad de Oviedo. 33005, Oviedo (España)

INTRODUCCIÓN.

Los óxidos de nitrógeno, son uno de los contaminantes más abundantes en la atmósfera, sobre todo en zonas urbanas. La contaminación por óxidos de azufre se ha reducido los últimos años, mientras que la concentración de óxidos de nitrógeno ha aumentado por el uso del automóvil y sus combustibles (Brimblecombe y Grossi, 2009).

El NO entra en contacto con oxidantes como el ozono, formándose NO₂ y NO₃, y a partir de éste HNO₃. Este ácido, a pesar de ser muy corrosivo, produce un efecto en las rocas menor que el del SO₂. Pero aún así puede generar un cambio en la superficie por sí mismo y acelerar las reacciones de otros compuestos, influyendo en la degradación de la piedra y más concretamente en los carbonatos (Fassina, 1988; Grossi y Murray, 1999). Sikiotis y Kirkitsos (1995) analizaron el efecto de la deposición de nitratos en mármoles de la Acrópolis de Atenas, concluyendo que sus superficies son favorables a la deposición, y que los ácidos y sus sales (1) producen más daño que los óxidos de la atmósfera, a pesar de su mayor proporción. Si el carbonato cálcico entra en contacto con el ácido nítrico, puede dar lugar a la siguiente reacción, con la que se obtiene la sal nitrato cálcico:



El depósito de partículas contaminantes en la superficie de una piedra va a depender de la concentración de los contaminantes, humedad, rugosidad y afinidad química de la superficie receptora (Charola y Ware, 2002).

Este trabajo forma parte de una investigación más amplia del efecto de diferentes contaminantes en rocas sedimentarias utilizadas en el

patrimonio monumental de España. El principal objetivo es analizar la interacción de los contaminantes con la superficie de las rocas porosas y establecer relaciones con sus características petrográficas, y los diferentes acabados superficiales.

MATERIALES.

Para este estudio se han utilizado tres rocas sedimentarias diferentes: la arenisca de Villaviciosa (AV), la dolomía de Boñar (DB) y la calcarenita de Santa Pudía (SP). La caracterización petrográfica se ha realizado mediante microscopía óptica de polarización.

La arenisca de Villaviciosa, es una sublitarenita con soporte de granos de tamaño grano medio (0,5 mm), de color marrón muy claro. Está compuesta por cuarzo (55%), fragmentos de roca cuarzo-feldespática (15%), feldespatos (10%) y como minerales accesorios se observa turmalina y opacos. El volumen restante corresponde a la porosidad intergranular (20%). Como fase de unión y en baja proporción hay cemento de cuarzo de sobrecrecimiento y algo de matriz arcillosa. La arenisca de Villaviciosa se ha utilizado en construcciones históricas como Santa María de Valdediós (Villaviciosa) y el Palacio de Revillagigedo (Gijón).

La dolomía de Boñar es una mudstone dolomitizada, de color claro con tonos amarillentos y aspecto muy homogéneo. Es una roca con textura cristalina, granoblástica, de grano fino, la heterometría de los cristales de dolomita muestra una textura relicta clásica relativamente homogénea y bien calibrada. Está compuesta mayoritariamente por dolomita (70%), aunque presenta procesos de desdolomitización dando lugar a un alto porcentaje de calcita en su composición (20%), el resto está formado por

porosidad intercrystalina (10%). Los espacios intergranulares pueden estar vacíos o presentar calcita más grosera – a veces en relación con restos fósiles y vetas. Desde hace muchos siglos se viene utilizando en grandes construcciones, como la mayor parte de los edificios nobles de León, incluidos la Catedral y el Hostal de San Marcos.

La calcarenita de Sta. Pudía, es una roca compacta, de tonos blanquecinos y amarillentos. Los clastos están formados por restos de organismos fósiles con tamaños que varían de 1 mm a 5 mm, posee gran abundancia de poros macroscópicos. Está formada mayoritariamente por calcita (68%) y en menor proporción granos de cuarzo (2%), el cemento es muy escaso y los granos están muy compactados. Esta roca presenta porosidad intragranular (en el interior de los briozoos) e intergranular (30%). Se consideran calcarenitas bioclásticas, formadas mayoritariamente por restos de algas, conchas de bivalvos, crinoideos, restos de briozoos y foraminíferos bentónicos. La calcarenita de Santa Pudía es el material más utilizado en los monumentos de Granada, destacando la Catedral y el Palacio de Carlos V en la Alhambra.

METODOLOGÍA.

Para la realización del ensayo se ha seguido la norma UNE-EN 13919-2003 donde se introducen las muestras en un recipiente con una solución ácida y se mantiene cerrado herméticamente durante 21 días. En este caso se ha utilizado una concentración de 350 ml de HNO₃ y 150 ml de agua destilada para un recipiente de 50 l.

Las muestras han sido 6 plaquetas de 4cm x 4cm x 1cm, de las cuales 3 presentan un acabado pulido y 3 un acabado abujardado, es decir, más

palabras clave: rocas porosas, ácido nítrico, color, XPS.

key words: Porous Stones, nitric acid, colour, XPS.

rugoso. Para comprobar si existen variaciones se han realizado medidas de peso y color antes y después del ensayo.

El peso se mide con una precisión miligramos con las muestras secas, siempre en las mismas condiciones. El color se ha medido con un colorímetro MINOLTA CR200 que dispara un haz de luz difusa con un ángulo de 2° y un diámetro de medición de 8 mm. El iluminante seleccionado ha sido D65 y el espacio de color CIE Lab. 15 medidas de color resultan representativas en estas rocas debido a su gran homogeneidad. Para la valoración de los resultados se aplica un tratamiento estadístico (Mann Whitney U test) para saber si los cambios en los parámetros L*, a* y b* son significativos. Además se obtiene el cambio total de color antes y tras el ensayo ΔE^* calculado como:

$$\Delta E^*_{Lab} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (2)$$

Adicionalmente se han ensayado también muestras milimétricas, para ser analizadas con XPS. Mediante un espectrofotómetro de fotoelectrones de rayos X SPECS se determina si hay nitrógeno en la muestra y si alguno de los elementos químicos se ve afectado por la exposición a la atmósfera ácida. Esta técnica está siendo muy utilizada para determinar los estados de oxidación de los distintos elementos que forman un roca y que han podido verse alterados al exponerse a atmósferas contaminadas (Luque et al., 2008)

RESULTADOS.

Se ha observado un aumento de peso en DB y AV, más evidente en las muestras pulidas que en las abujardadas. DB presenta un aumento en la muestra pulida del orden de 0,21% y en la muestra abujardada del 0,17%. Las muestras de AV pulida aumentan su peso en 0,17% mientras que en las abujardadas sólo en 0,08%. En la caliza SP no se han observado variaciones notables de peso, pero puede ser debido a la fragilidad de sus componentes y la facilidad con la que pierde material.

Las variaciones de color se calculan a partir de la diferencia del cada parámetro antes y después del ensayo. En la Tabla 1 se muestran los incrementos de color para cada muestra en los acabados pulido y abujardado. Aquellos valores con asterisco (*) son estadísticamente significativos.

		AV	DB	SP
PULIDO	ΔL^*	-0,69*	-0,22	-0,75
	Δa^*	0,18	-0,22	0,73*
	Δb^*	1,74*	0,41	1,44*
	ΔE^*	1,88	0,51	1,77
ABUJARDADO	ΔL^*	-0,4	-1,10*	-1,06
	Δa^*	0,25	0,91*	0,69*
	Δb^*	1,33*	1,25*	1,81*
	ΔE^*	1,41	1,89	2,20

Tabla 1. Variaciones en los parámetros cromáticos antes y después de la exposición a HNO₃. El valor ΔE^* corresponde al cambio total de color. (*) Cambio estadísticamente significativo.

La luminosidad disminuye en todas las rocas, aunque sólo se produce un cambio significativo en algunas de ellas. El parámetro a* aumenta para casi todas las muestras, lo que indica una tendencia a tonos más rojos. El parámetro b* experimenta un aumento significativo en casi todas las muestras, lo que indica un amarilleamiento. Si atendemos a los cambios producidos en función de la rugosidad de superficie se observa que en la mayoría de los parámetros, el cambio más pronunciado se produce en las rocas con acabado abujardado, de modo más evidente en DB. Los valores de E* indican que el cambio no es visible a simple vista, pero lo suficientemente importante para ser tenido en cuenta.

Una vez que se ha medido un ligero aumento de peso y cambios de color significativos, se han analizado las muestras con XPS para obtener la cantidad de nitrógeno que contienen las muestras. Las muestras ensayadas contienen una cantidad de nitrógeno bastante mayor que muestras sin ensayar. Para tratar los resultados se ha relacionado el nitrógeno de la muestra sin ensayar y la ensayada con el componente mayoritario para cada una de las rocas, silicio en AV y calcio en DB y SP. A su vez se obtiene la relación entre dicha comparación entre la muestra sana y la ensayada (Tabla 2).

La proporción de nitrógeno es mucho mayor tras la exposición, y ligeramente mayor en la arenisca que en las rocas con carbonato. Además, el estudio de XPS revela que en las muestras ensayadas, el nitrógeno se encuentra en dos estados de oxidación diferentes, confirmando su reacción con la superficie.

	N/Si (S)	N/Si (T)	T/S
AV	0.024	0.63	25.7
	N/Ca (S)	N/Ca (T)	T/S
DB	0.020	0.38	19.2
SP	0.008	0.10	12.8

Tabla 2. Proporción de N y el componente mayoritario en cada una de las rocas en rocas sanas (S) y después de la exposición a HNO₃ (T). En la última columna se presenta la relación entre la muestra ensayada y sana.

CONCLUSIONES.

El HNO₃ provoca una reacción en la superficie de rocas sedimentarias que se evidencia con cambios de color y aumento del contenido en nitrógeno en la superficie de las muestras, medido con XPS y corroborado con un ligero aumento de peso.

AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo se ha realizado con la financiación del proyecto de investigación MAT-2008-06799-C03-01, IB 09-080 (FYCIT) y con la ayuda de la unidad de XPS en los servicios científicos de la Universidad de Oviedo.

REFERENCIAS.

- Brimblecombe, P. & Grossi, C.M. (2009): Millennium-long damage to building materials in London. *Sci Total Environ.*, **407**(4), 1354-1361.
- Charola, A.E. & Ware, R. (2002): Acid deposition and the deterioration of stone: a brief review of a broad topic. In: "Natural Stone, Weathering Phenomena, Conservation Strategies and Case Studies". S. Siegesmund, T. Weiss, A. Vollbrecht, eds. Geological Society, London, Special Publications, **205**, 393-406.
- Fassina, V. (1988): Environmental pollution in relation to stone decay. In: "Air pollution and conservation. Safeguarding our architectural heritage". J. Rosvall & S. Aleby, eds. Elsevier, Amsterdam, 133-174.
- Grossi, C.M. & Murray, M., (1999): Characteristics of carbonate building stones that influence the dry deposition of acidic gases. *Constr Build Mater.*, **13**, 101-108.
- Luque, A, Ruiz-Agudo, E., Cultrone G., Sebastián, E. (2008): Análisis superficial mediante VPSEM y XPS de mármoles alterados por acción de SO₂. *Macla*, **9**, 147-148.
- Sikiotis, D. & Kirkitsos, P (1995): The adverse effect of nitrates on stone monuments. *Sci Total Environ.*, **171**, 173-182.
- UNE-EN 13919-2003: Determinación de la resistencia al envejecimiento por la acción del SO₂ en presencia de humedad.