

Estudio Experimental del Efecto de Aditivos Orgánicos en la Cristalización de Na_2CO_3

/ AURELIA IBÁÑEZ-VELASCO (1), CARLOS RODRÍGUEZ-NAVARRO (1), ENCARNACIÓN RUIZ-AGUDO (1*)

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada, 18071 Granada (Spain)

INTRODUCCIÓN

La disgregación de materiales pétreos empleados en escultura y arquitectura debida a la cristalización de sales conlleva serios efectos económicos y es capaz de dañar irreparablemente objetos artísticos y edificios históricos. Por ello, es importante buscar soluciones que eviten o disminuyan los daños debidos a este fenómeno.

Se han desarrollado multitud de métodos para evitar o minimizar el daño debido a la cristalización de sales en los poros de rocas ornamentales, casi todos con escaso éxito. Al ser la presión de cristalización el mecanismo más importante en la alteración por sales (p.ej. Steiger y Asmussen, 2008) se pueden proponer tratamientos que modifiquen o atajen dicho mecanismo en su origen. En los últimos 15 años se ha propuesto el uso de aditivos (inhibidores o promotores de la cristalización) que modifican el proceso de cristalización, evitando o reduciendo los daños en el sustrato en el que la sal precipita en comparación con los provocados en su ausencia (Rodríguez-Navarro et al, 2000; Selwitz y Doehne, 2002; Rodríguez-Navarro et al, 2002; Ruiz-Agudo et al, 2006; Ruiz-Agudo et al, 2010). Cualquier sustancia extraña distinta del compuesto que cristaliza es considerada como un aditivo o impureza. Ciertas moléculas o iones tienen la capacidad de inhibir y/o promover el crecimiento de cristales, dependiendo de su concentración y naturaleza. El efecto inhibitor es generalmente atribuido al bloqueo de escalones de crecimiento (steps) o envenenamiento de sitios activos en la superficie cristalina (kinks). Las moléculas del inhibidor pueden adsorberse sobre todas las caras del cristal, reduciendo la velocidad de crecimiento hasta cero (inhibidores de la nucleación) o bien en caras específicas (inhibidores del crecimiento), provocando un cambio en la morfología (hábito) de los cristales (Nancollas, 1984). El efecto promotor de la cristalización está relacionado con la nucleación heterogénea bidimensional de la fase que cristaliza.

En el caso de los aditivos que actúan como inhibidores, el tiempo de inducción, es decir, el período entre el establecimiento de la sobresaturación y la formación de una nueva fase a una sobresaturación crítica mayor, aumenta (Tantayakom et al, 2005). Tiempos de inducción largos y sobresaturaciones críticas mayores permiten el transporte de la solución salina hacia la superficie de la piedra porosa, donde la cristalización tiene lugar como eflorescencias, poco dañinas para el material (Rodríguez-Navarro et al, 2002). Cuando los aditivos actúan como promotores de la cristalización, ésta tiene lugar dentro de los poros a baja sobresaturación, y por lo tanto, la presión de cristalización generada es menor (Rodríguez-Navarro et al, 2000). Como consecuencia, el daño al sustrato en el cual cristaliza la sal es minimizado (Rodríguez-Navarro et al, 2002).

Son muy pocos los trabajos que han abordado el estudio de los mecanismos de cristalización de los carbonatos de sodio y los procesos de deterioro de materiales pétreos inducidos por estas sales a pesar de que, junto con los sulfatos de sodio y magnesio, son unas de las sales más dañinas identificadas en edificios de interés histórico y/o cultural. Incluso es de esperar que su presencia en edificios históricos aumente en los próximos años asociada al uso de cemento Portland en intervenciones de restauración. Este material es una fuente importante de Na_2CO_3 por su alto contenido en álcalis. Todo esto justifica la necesidad de realizar estudios que proporcionen información sobre el proceso de cristalización del natrón ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) y que evalúen el potencial uso de aditivos que modifiquen el proceso de cristalización de los carbonatos de sodio (promoviéndola o inhibiéndola), con el objeto de evitar o minimizar el deterioro por sales de rocas ornamentales porosas.

METODOLOGÍA

Se realizaron experimentos de cristalización libre utilizando soluciones

de carbonato de sodio al 12 % (1,28 mol L^{-1}). Las soluciones fueron preparadas utilizando agua Milli-Q® y carbonato de sodio (Sigma Aldrich, ReagentPlus). Para estos experimentos, se introdujeron 100 mL de soluciones de carbonato sódico, con la concentración indicada, en reactores de vidrio encamisados conectados a un baño de agua para el control de la temperatura del reactor. La solución fue enfriada lentamente y la temperatura, pH y conductividad de la misma monitorizados continuamente. Como la cristalización del natrón es exotérmica, un aumento en la temperatura de la solución indica el comienzo de la cristalización.

Estos experimentos se realizaron en presencia y en ausencia de aditivos como fosfonatos (ATMP, HEDP y DTPMP) y derivados de ácidos carboxílicos (citrato y aspartato sódicos) para cuatro concentraciones diferentes de aditivo (10^{-4} - 10^{-1} M). La sobresaturación a la cual tiene lugar la cristalización se puede estimar teniendo en cuenta las temperaturas de inicio de la cristalización y la de equilibrio de la solución de partida. De esta forma se evalúa la efectividad de los aditivos como inhibidores o promotores, por comparación con la sobresaturación alcanzada en la solución libre de aditivos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El carbonato sódico decahidratado (natrón) fue la fase que precipitó en los ensayos de cristalización y fue identificada mediante difracción de rayos X. Los distintos aditivos estudiados actuaron como promotores de la cristalización de dicha fase cuando fueron añadidos a la solución salina saturada a pH 11,4, que es el pH natural de una solución al 12 % de carbonato sódico.

La sobresaturación crítica alcanzada, expresada como diferencia de temperatura con respecto a la de equilibrio, para las concentraciones de aditivo utilizadas (10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} y 10^{-4} M) fue sistemáticamente menor que la

de la solución control (Figura 1), excepto en el caso del ATMP que actuó como inhibidor en la mayor de las concentraciones utilizadas. En general, se puede decir que la sobresaturación crítica alcanzada tiende a aumentar con la concentración de aditivo, especialmente a partir de una concentración de 10^{-3} M.

Este comportamiento promotor puede deberse a la nucleación heterogénea del carbonato sódico sobre el sustrato (vidrio) al que se adhieren las moléculas de aditivo. La interfase vidrio-agua se caracteriza por la presencia de grupos Si-OH ácidos debido a la existencia de grupos O⁻ desprotonados en la superficie del vidrio (Stumm y Morgan, 1996). El punto de carga cero (PZC) de la sílice es pH 1,8-3 (Schukarev et al, 2004). Los grupos hidroxilo se desprotonan por tanto a pH > PZC y hacen la superficie del vidrio más negativa cuando el pH aumenta. Por lo tanto, la adsorción de los compuestos orgánicos en el vidrio del soporte mediante enlaces de hidrógeno se ve favorecida (Kanan y Tripp, 2002). Tal interacción tiene, por tanto, lugar a través de los grupos funcionales no desprotonados de los aditivos y Si-OH. En el caso de ATMP, DTPMP y aspartato sódico, este proceso se ve potenciado además por la formación de enlaces de hidrógeno entre los grupos Si-OH del soporte y los grupos amino. Los fosfonatos tienen una fuerte tendencia a adsorberse sobre una gran variedad de superficies, incluidos silicatos (sílice y minerales de la arcilla), calcita, barita, casiterita, óxidos de aluminio y hierro (Nowack y Stone, 1999; Nowack, 2003). Las capas de moléculas orgánicas adsorbidas pueden actuar como una plantilla para la nucleación heterogénea del natrón. La nucleación dirigida por una plantilla (*template-directed*) ha sido descrita en una gran variedad de ambientes naturales (biominerales) y artificiales (Addadi y Weiner, 1992). Este fenómeno explica la precipitación sistemática de natrón en la superficie de los cristalizadores de vidrio, que reduciría la sobresaturación crítica.

A medida que aumenta la concentración del aditivo, una mayor parte del mismo estará en solución, pudiendo ejercer una acción como inhibidor. Esto explicaría la tendencia observada con el incremento de la concentración (Ruiz-Agudo, 2007). Estos resultados indican que en el caso de rocas ornamentales (por ejemplo, areniscas, ricas en SiO₂) sometidas a alteración por cristalización de natrón, será posible inducir su precipitación a

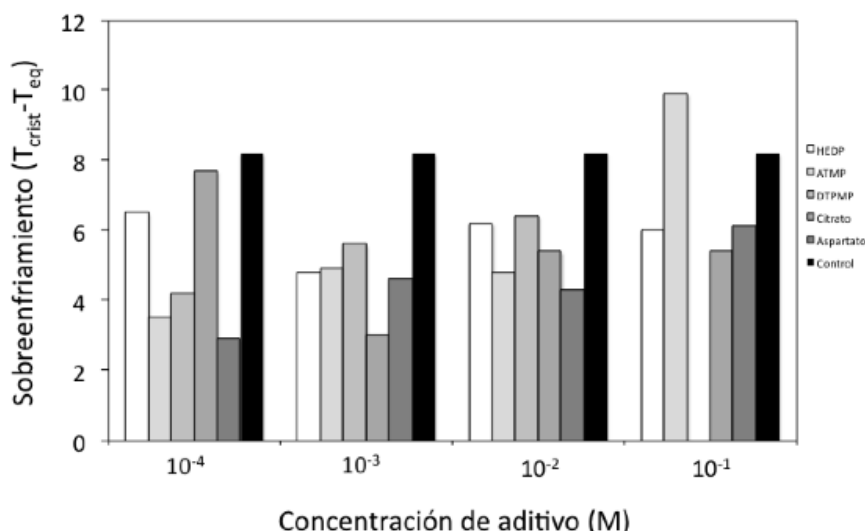


fig 1. Diferencia entre la temperatura de cristalización y la temperatura de equilibrio de una solución de Na₂CO₃ al 12 % en peso, en ausencia (control) y en presencia de distintos compuestos orgánicos.

baja sobresaturación si se añaden los aditivos aquí estudiados, lo que reduciría las presiones de cristalización, y daños ocasionados por dicha sal.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación ha sido financiada mediante el proyecto "Prevención del daño debido a la cristalización de carbonato sódico" del Campus de Excelencia Internacional en Patrimonio, PatrimoniUN10. ER-A agradece la financiación a través de un contrato Ramón y Cajal del Ministerio de Economía y Competitividad, así como financiación por parte del grupo RNM-179 de la Junta de Andalucía y de los proyectos MAT2012-37584 y P11-RNM-7550 del Ministerio de Economía y Competitividad-fondos FEDER y la Junta de Andalucía.

REFERENCIAS

- Addadi, B.L. & Weiner, S. (1992): Control and design principles in biological mineralization. *Angew. Chem. (Int. ed.)*, **31**, 153-169
- Kanan, A.M. & Tripp, C.P. (2002): Prefiltering strategies for metal oxide based sensors: the use of chemical displacers to selectively dislodge adsorbed organophosphonates from silica surfaces. *Langmuir*, **18**, 722-728
- Nancollas, G.H. (1984): *Industrial crystallization*, 84, 51-59
- Nowack, B. & Stone, A.T. (1999): Adsorption of phosphonates onto the goethite-water interface. *J. Coll. Interface Sci.*, **214**, 20-30
- (2003): *Environmental chemistry of phosphonates*. *Water Res.*, **37**, 2533-2546
- Rodríguez-Navarro, C., Doehne, E., Sebastian, E. (2000): Influencing crystallization damage in porous materials through the use of surfactants: experimental results

using sodium dodecyl sulfate and cetyltrimethylammonium chloride. *Langmuir*, **16**, 947-954.

- Rodríguez-Navarro, C., Linares-Fernández, L., Doehne, E., Sebastian, E. (2002): Effects of ferrocyanide ions on NaCl crystallization in porous stone. *J. Cryst. Growth*, **243**, 503-516.
- Ruiz-Agudo, E., Rodríguez-Navarro, C., Sebastián-Pardo, E. (2006): Sodium sulfate crystallization in the presence of phosphonates: implications in ornamental stone conservation. *Cryst. Growth Des.*, **6**, 1575-1583
- (2007): Prevención del daño debido a la cristalización de sales en el patrimonio histórico construido mediante el uso de inhibidores de la cristalización. Tesis Doctoral, Universidad de Granada.
- , Di Tommaso, D., Putnis, C.V., de Leeuw, N.H.; Putnis, A. (2010): Interactions between organophosphonate-bearing solution and (10-14) calcite surfaces: an atomic force microscopy and first-principles molecular dynamics study. *Cryst. Growth Des.*, **10**, 3022-3035.
- Schukarev, A., Rosenqvist, J., Sjöberg, S.J. (2004): XPS study of the silica-water interface. *Electron Spectr. Related Phenom.*, **137-140**, 171-176.
- Selwitz, C. & Doehne, E. (2002): The evaluation of crystallization modifiers for controlling salt damage to lime-stone. *J. Cultural Heritage*, **3**, 205-216.
- Steiger, M. & Asmussen, S. (2008): Crystallization of sodium sulfate phases in porous materials: the phase diagram Na₂SO₄-H₂O and the generation of stress. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **72**, 4291
- Stumm, W. & Morgan, J.J. (1996): *Aquatic Chemistry. Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. Wiley, New York.
- Tantayakom, V., Fogler, H.S., Charoensirithavorn, P.; Chavadej, S. (2005): Kinetic study of scale inhibitor precipitation in squeeze. *Crystal Growth and Design*, **5**, 329-335.