

# Estimación del Daño a Calizas Porosas Debido a la Cristalización de Carbonato Sódico

/ ENCARNACION RUIZ-AGUDO (1\*), AURELIA IBAÑEZ-VELASCO (1), CARLOS RODRÍGUEZ-NAVARRO (1)  
(1) Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada, 18071 Granada (Spain)

## INTRODUCCIÓN

La cristalización de sales solubles es uno de los mecanismos de alteración más agresivos que afectan al patrimonio construido (Rodríguez-Navarro y Doehne, 1999). Hay distintas causas que pueden provocar la cristalización de las sales disueltas en el seno poroso de una roca como, por ejemplo, la bajada de temperatura durante la noche (en sales cuya solubilidad disminuye con la temperatura) o la evaporación del agua en que van disueltas (Coussy, 2006). Cuando esto ocurre, los sistemas salinos altamente solubles que presentan varias fases (hidratadas y anhidras), como es el caso del sulfato sódico, sulfato magnésico y carbonato sódico, son los más dañinos (p.ej., Ruiz-Agudo et al. 2007). Frecuentemente, se considera que los principales procesos por los que una sal puede provocar el deterioro de un material pétreo son de tipo físico. En concreto, la presión ejercida por un cristal cuando éste crece en un espacio confinado (poro) puede superar fácilmente la resistencia máxima de la mayoría de los materiales ornamentales (incluyendo piedra natural, morteros, y ladrillos) lo cual conduce a su disgregación y desmoronamiento (Winkler y Singer, 1972).

Aunque recientemente se ha producido un progreso significativo en el conocimiento de los mecanismos de daño provocado por sulfatos sódico y magnésico (Rodríguez-Navarro y Doehne, 1999; Ruiz-Agudo et al. 2007; Schiro et al. 2012), son sin embargo 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. Esta sal se puede considerar un análogo al caso del sistema  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ , ya que ambos presentan tres fases distintas con igual grado de hidratación (monohidratada, y decahidratada, como fases estables y heptahidratada como metaestable, Steiger et al. 2011; Benavente et al 2015), por lo que su

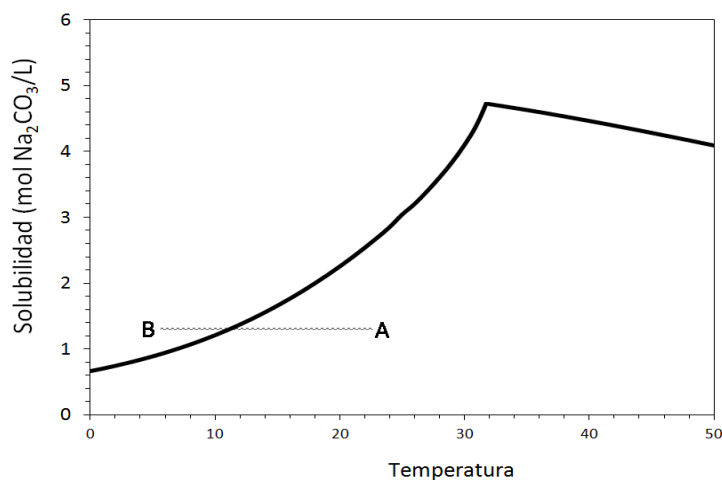


fig 1. Diagrama de solubilidad del carbonato de sodio. La línea A-B representa la evolución del sistema en los experimentos de cristalización libre realizados mediante enfriamiento de la solución. ( $T$  en  $^{\circ}\text{C}$ ).

estudio puede ser interesante para determinar si las conclusiones alcanzadas en el caso del sulfato sódico relativas a los mecanismos de alteración por cristalización de sales son generales y válidas para otros sistemas hidratados. Es más, es previsible que la presencia de carbonato sódico en edificios históricos (p.ej., Gómez-Laserna et al. 2015), así como sus efectos negativos, aumenten significativamente en los años venideros, debido al uso durante procesos de restauración de cemento Portland, material que contiene cantidades importantes de álcalis y que es una de las fuentes principales de carbonatos de sodio. Por lo anteriormente expuesto, parece una necesidad fundamental acometer estudios que proporcionen información sobre los mecanismos de cristalización y transformación de fases en el sistema  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ , así como de los procesos de deterioro de materiales porosos inducidos por estas sales.

## METODOLOGÍA

Se realizaron experimentos de cristalización libre utilizando soluciones de carbonato de sodio al 12 % (1.28 mol  $\text{L}^{-1}$ ). Las soluciones fueron preparadas

utilizando agua Milli-Q® y carbonato de sodio (Sigma Aldrich, ReagentPlus). Se introdujeron 100 mL de la solución en un reactor de doble pared conectado a un baño para el control de la temperatura. La solución se agitó continuamente a una velocidad moderada durante el enfriamiento de la solución, según la línea A-B de la figura 1, registrando de forma continua la temperatura ( $T$ ), el pH y la conductividad de la solución. Como la cristalización del natron ( $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) es exotérmica, un aumento de  $T$  de la solución indica el inicio de la precipitación.

Se utilizó el código termodinámico PHREEQC para calcular el índice de saturación a partir de la  $T$  determinada experimentalmente (lo que permite calcular la presión de cristalización según la ecuación 1). Se usó la base de datos Pitzer para dichos cálculos. En cuanto a la dependencia de los productos de solubilidad con la  $T$ , PHREEQC utiliza la ecuación de Van't Hoff, con los parámetros de ajuste dados por Linke (1965).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Control Termodinámico sobre la Presión de Cristalización

La presión de cristalización ( $\Delta p$ ) ejercida por un cristal en un poro puede ser calculada mediante la expresión (Steiger y Asmussen 2008):

$$\Delta p = \frac{RT}{V_m} \ln \frac{IAP}{k_{sp}} - \gamma_{cl} \kappa_{cl} + \frac{\Delta V}{V_m} \gamma_{lv} \kappa_{lv}$$

Donde IAP es el producto de las actividades iónicas,  $k_{sp}$  es el producto de solubilidad,  $\Delta V = \Sigma V_L - V_c$ ,  $V_L = \Sigma V_i$  es la suma de los volúmenes molares iónicos,  $V_m$  es el volumen molar de la sal,  $\kappa_{cl}$  y  $\kappa_{lv}$  son las curvaturas de las interfases cristal-líquido y líquido-vapor, respectivamente, y  $\gamma_{cl}$  and  $\gamma_{lv}$  son las energías superficiales del cristal-solución y vapor-solución. El primer término muestra el control termodinámico sobre el proceso de cristalización, a través de la sobresaturación del sistema, que es la fuerza motriz para el daño por sales. El segundo y tercer términos son despreciables en materiales con poros de un tamaño >100 nm (Espinosa-Marzal y Scherer 2010). En este trabajo, la sobresaturación de la solución se consigue por enfriamiento rápido de la misma. En los ensayos de cristalización libre realizados, la precipitación de  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (determinada por difracción de rayos X) a partir de una solución con una concentración de 1.28 mol  $\text{kg}^{-1}$   $\text{H}_2\text{O}$ , tuvo lugar a 3.8 ± 0.7 °C, por lo que la sobresaturación del sistema con respecto al natron en el momento de la cristalización sería 1.7 lo que supondría una presión de cristalización, de 5.9 MPa cuando ésta tuviese lugar en un medio poroso.

#### Análisis Poromecánico de la Tensión y Criterio de Daño

En la práctica, la presión de cristalización calculada en el apartado anterior no es exactamente igual a la tensión generada durante un evento de cristalización, puesto que ésta no se transmite de forma efectiva a la totalidad del cuerpo poroso. Considerando que la sal está homogéneamente distribuida por todo el medio poroso, y promediando la tensión sobre un elemento representativo del mismo, se puede estimar el esfuerzo macroscópico a tracción,  $\sigma^*$ , como:

$$\sigma^* = \sigma_r b S_c$$

donde  $b$  es el coeficiente de biot,  $S_c$  es la fracción volumétrica del espacio poroso

relleno con sales y  $\sigma_r \approx \Delta p$  es el esfuerzo a compresión radial. Para una caliza con una porosidad del 28 % se estima un coeficiente de Biot de 0.75. En un único ciclo de inmersión de dicha caliza en la solución de carbonato sódico anteriormente estudiada, y asumiendo que se consigue la saturación total del espacio poroso ( $\phi=0.25$ ), el esfuerzo a tracción generado por el natron al cristalizar sería de 1.1 MPa. Usando un criterio de energía de deformación, se estima que la resistencia máxima,  $\sigma_c^*$ , de un material viene dado por:

$$\sigma_c^* = \frac{\sigma_T}{\sqrt{3(1-2\nu)}}$$

donde  $\nu$  es el coeficiente de Poisson y  $\sigma_T$  es la resistencia a la tracción del material. La resistencia del material saturado de humedad sería hasta un 40 % menor de este valor. Para un material como la calcarenita de Santa Pudia con porosidad del 28 % y con  $\sigma_T=1.8$  MPa (Schiro et al. 2012) y  $\nu=0.35$  (Urosevic et al. 2011), la resistencia máxima sería de 1.9 MPa para el material seco y 1.1 MPa para el material húmedo. Por tanto, tras un solo ciclo de cristalización, es posible que la tensión efectiva no sea suficiente para causar la ruptura masiva del material. Sin embargo, es sabido que el daño a las piedras porosas por este mecanismo se origina como consecuencia de repetidos ciclos de cristalización de las sales solubles dentro de la matriz porosa de la piedra (Coussy, 2006). Efectivamente, con una nueva saturación del sistema poroso con solución de igual concentración, se alcanzaría una fracción mayor de poros rellenos de sal y, por tanto, se ejercería un esfuerzo efectivo superior la resistencia máxima del material de modo similar al caso del sulfato sódico (Flatt et al. 2014).

#### 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

- Benavente, D., Brimblecombe, P., Grossi, C.M. (2015): Thermodynamic calculations for the salt crystallization damage in porous built heritage using PHREEQC. *Environ. Earth Sci.* DOI 10.1007/s12665-015-4221-1.
- Coussy, O. (2006): Deformation and stress from drying-induced crystallization of salts. *J. Mech. Phys. Solids*, **54**, 1517.
- Espinosa-Marzal, R.M., Scherer, G.W. (2010): Advances in Understanding Damage by Salt Crystallization. *Acc. Chem. Res.*, **43**, 897.
- Flatt, R.J., Caruso, F., Aguilar Sanchez, A. M., Scherer, G.W. (2014): Chemomechanics of salt damage in stone. *Nature Comm.*, **5**, 4823.
- Gómez-Laserna, O., Prieto-Taboada, N., Morillas, H., Arrizabalaga, I., Olazabal, A.A., Arana, G., Madariaga, J.M. (2015): Analytical study to evaluate the origin and severity of damage caused by salt weathering in a historical Palace House: the attack of infiltration water. DOI 10.1039/C4AY02632B.
- Linke, W.F. (1965): Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds. *Am. Chem. Soc.* 1-2.
- 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., 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.
- 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.
- Sebastián, E.M.; Rodríguez-Navarro, C. (1994): Alteración y conservación de materiales pétreos ornamentales: antecedentes y estado actual de conocimientos. *Ingeniería Civil*, **96**, 167.
- Steiger, M., Asmussen, S. (2008): Crystallization of sodium sulfate phases in porous materials: the phase diagram  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  and the generation of stress. *Geochim Cosmochim Acta* **72**, 4291.
- Steiger, M., Charola, A.E., Sterflinger, K. (2011): Weathering and Deterioration. In: Siegesmund S, Snehlage R (eds) *Stone in Architecture*, 4th edn. Springer, Berlin, Heidelberg, pp 227-316.
- Urosevic, M., Sebastián Pardo, E., Ruiz Agudo, E., Cardell, C. (2011): Evaluación de las propiedades físicas de dos rocas carbonáticas usadas como material de construcción actual e histórico en Andalucía Oriental, España. *Mater. Cons.* **61**, 93-114.
- Winkler, E. M.; Singer, P. C. (1972): Crystallization pressure of salt in stone and concrete. *Geol. Soc. Am. Bull.*, **83**, 3509.