

Departamento de Mineralogía y Petrología  
Universidad de Granada



**PREVENCIÓN DEL DAÑO DEBIDO A LA CRISTALIZACIÓN DE SALES EN EL PATRIMONIO HISTÓRICO CONSTRUIDO MEDIANTE EL USO DE INHIBIDORES DE LA CRISTALIZACIÓN**

Tesis Doctoral presentada por  
Encarnación M<sup>a</sup> Ruiz Agudo  
para optar al Grado de Doctor  
por la Universidad de Granada

Granada, Diciembre de 2007

Fdo. Encarnación M<sup>a</sup> Ruiz Agudo

DIRECTOR

Fdo. Dr. Carlos Manuel Rodríguez Navarro  
Catedrático de la Universidad de Granada





*En la entrada de la Ciencia, como en la del Infierno, debería colgar un aviso:  
"Aquí el espíritu tiene que ser firme. Aquí las llamadas de temor no serán  
oídas"*

Karl Marx



## **AGRADECIMIENTOS (ACKNOWLEDGEMENTS)**

En primer lugar me gustaría dar las gracias sinceramente a mi director de Tesis, el Dr. Carlos Manuel Rodríguez Navarro, por la oportunidad que me brindó para poder realizar esta investigación. Me gustaría agradecerle su dedicación, paciencia, ayuda y confianza en mi capacidad a lo largo de estos casi cuatro años de trabajo. Para mí es un ejemplo a seguir en el trabajo, por su brillantez, tenacidad e inquietud científica, además de una excelente persona, como ha demostrado en numerosas ocasiones con su trato afectuoso y preocupación e interés por mi formación y bienestar.

Agradezco al Departamento de Mineralogía y Petrología por acogerme físicamente y, sobre todo, personalmente; en especial a su director, Dr. Miguel Ortega Huertas, por su disponibilidad permanente, interés y apoyo constante, así como por sus consejos y el afecto demostrado. A todo el personal de administración y servicios, en especial a Rafa Loza, Inés y a Agustín Rueda, por hacer posible lo imposible. A todos los profesores, en especial a los que he tenido el placer de tratar de una forma más cercana: Salva, Carolina y Alejandro, por su disponibilidad y ayuda en todo lo que he necesitado.

Al Programa de Doctorado de Ciencias de la Tierra, y en particular, a su coordinador, Antonio García Casco, por

su interés y colaboración en la presentación de esta Tesis.

A los integrantes del Grupo de Monumentos, Giuseppe, Ana, Kerstin, Anna, Maja y, en especial, al Dr. Eduardo Sebastián Pardo, por la ayuda y el compañerismo demostrado.

A todos mis amigos y compañeros de trabajo del departamento de Mineralogía y Petrología, por acoger a esta extraña y hacerla sentir casi como geóloga: en primer lugar, a Pedro, mi primo científico, compañero de laboratorio, de prácticas y de tantas otras cosas; a los que fueron y a los que son mis compis de despacho, Javi, Francis, David, Iñaki y Jose María; y al resto de becarios, de este departamento y de otros de Geología, especialmente a Claudio, Concha, Verónica, Jose María y Raef.

A los profesores de otros departamentos con los que he tenido la oportunidad de colaborar, en especial al Dr. Jorge Rodríguez Navarro y a la Dr. Concepción Jiménez López, por su ayuda con algunos capítulos de esta tesis así como por su interés y el apoyo manifestados durante este tiempo de investigación.

A mis amigos de otros departamentos, en especial del departamento de Ingeniería Química: Mari Carmen, Rubén y Juanfran, por las charlas y cafés compartidos. A mis amigos "no becarios", en especial Cristina y Patón, por

su interés, ánimo constante y por soportar mis agobios durante estos años.

I would like to thank particularly to Andrew and Christine Putnis for the hospitality and affect they showed me during my stay at the Institute für Mineralogie (Münster, Germany). They introduced me in the AFM world and I learnt many things during this time in Münster that had made me grow as a scientist. Thanks for making me feel at home, for being so sweet and helpful everyday, for the wonderful dinners and chats by the fire at their home; I hope that the relation (scientific and personal) we established during this stay will last for a long time. Also thanks to all the staff of the Institute: Klaus, Claudia, Magda, Fabrizio, Andy, Ingo and Eric (I will never forget Barbra Fest).

I would like to thank to the rest of the people involved in SALTCONTROL European project, particularly to Dra. Rosario Villegas, Dra. Alison Sawdy, Dra. Barbara Lubelli, Dr. Rob van Hees, Prof. Patric Jacobs, Dr. Florias Mees, Prof. Clifford Price, Prof. Petros Koutsoukos and Dr. Leo Pel, for their help and advice during three years of research, as well as for some of the images shown in this thesis.

I would also like to thank to The Getty Conservation Institute for welcome me during my stay in Los Angeles (USA). To all the staff there: Giacomo Chiari, Gary Mattison and Tina Segler and particularly to the people in L-3: Eric Doehne, David Carson and Beril Simsir-Smicer, for their help and interesting comments and suggestions during our meetings at the GCI.

Los estudios mediante ESEM fueron realizados en el Centro Andaluz de Medioambiente (CEAMA-Junta de Andalucía/Universidad de Granada). Gracias a Isabel Sánchez Almazo por su ayuda en el estudio de las muestras, su infinita paciencia y por soportarme, a mí y a mis sales. También me gustaría agradecer la colaboración del personal del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada, en especial al personal del servicio de Microscopía y a Miguel Angel Salas, por su ayuda en los análisis de Termogravimetría.

A mi familia, a mis hermanas y, en especial, a mis padres, por estar ahí siempre, por darme todo lo que tengo y lo que soy, por apoyarme sin descanso, confiar en mí (más que yo misma) y animarme cuando mi naturaleza pesimista sale a flote, y por tantas otras cosas que no caben en esta Tesis.

Por último, gracias a Jose por su comprensión, su cariño y apoyo durante tanto tiempo ya. Por tener fe en mí y por compartir conmigo los buenos y malos momentos durante estos años, espero seguir celebrando juntos lo que vendrá.

Esta tesis ha sido financiada por el Proyecto Europeo SALCONTROL, por el Grupo de Investigación RNM 179 de la Junta de Andalucía así como por la Universidad de Granada, a través de una Beca de Formación de Investigadores del Plan Propio de Investigación.

Mis agradecimientos más sinceros

# ÍNDICE

Summary.....	1
<b>1. Introducción y objetivos.....</b>	<b>13</b>
1.1. Alteración del patrimonio histórico.....	13
1.2. Deterioro por sales .....	14
1.2.1. Nuevas perspectivas en el tratamiento de materiales afectados por problemas de cristalización de sales.....	15
1.3. Cristalización a partir de soluciones.....	16
1.3.1. Nucleación.....	16
1.3.2. Crecimiento cristalino.....	19
1.3.3. Rugosidad y mecanismo de crecimiento.....	22
1.3.4. Morfología cristalina.....	23
1.3.5. Cristalización en medios porosos.....	27
1.4. Inhibidores de la cristalización.....	30
1.4.1. Efectos de impurezas en el crecimiento cristalino	31
1.4.2. Tipos de inhibidores de la cristalización.....	33
1.4.3. Aplicación de inhibidores de la cristalización en la conservación del material pétreo ornamental.....	34
1.5. Objetivos.....	34
<b>2. Materiales y métodos.....</b>	<b>37</b>
2.1. Inhibidores de la cristalización.....	37
2.2. Materiales pétreos y técnicas de caracterización.....	37
2.2.1. Introducción.....	37
2.2.2. Metodología.....	39

2.2.3.	Análisis mineralógico y petrográfico.....	42
2.2.4.	Composición química.....	43
2.2.5.	Características petrofísico-mecánicas.....	43
2.2.6.	Conclusiones del estudio del material soporte...	48
2.3.	Muestreo en monumentos.....	49
2.4.	Registro de las condiciones ambientales.....	51
2.5.	Análisis de sales en el laboratorio.....	51
2.5.1.	Difracción de Rayos X.....	51
2.5.2.	Microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM).....	51
2.5.3.	Cromatografía iónica.....	54
2.6.	Resultados preliminares del estudio de problemas de alteración en monumentos.....	54
2.6.1.	Iglesia del Sagrario.....	54
2.6.2.	Catedral de Granada.....	57
2.6.3.	Hospital Real.....	59
2.6.4.	Monasterio de San Jerónimo.....	60
2.7.	Ensayos de cristalización macroscópicos.....	61
2.7.1.	Ensayos en cristalizadores de vidrio.....	61
2.7.2.	Ensayos en piedra.....	63
2.8.	Ensayos de cristalización microscópicos.....	63
2.9.	Análisis de los precipitados.....	64
2.9.1.	Microscopía óptica.....	64
2.9.2.	Estudio mediante microscopía de fuerza atómica (AFM).....	64
2.9.3.	Termodifracción de Rayos X (XRTD).....	66
2.9.4.	Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	67
2.9.5.	Análisis de la deshidratación de sales in situ mediante ESEM.....	71
2.9.6.	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	72
2.10.	Modelización molecular.....	72
2.11.	Estudio de interacción química solución salina/sustrato pétreo.....	74
2.11.1.	Experimentos macroscópicos de disolución en reactores.....	75
2.11.2.	Experimentos con AFM.....	77

2.11.3.	Análisis de soluciones y cálculos de sobresaturación.....	78
2.11.4.	Estudio mediante SEM.....	78
2.11.5.	Estudio mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	78
2.12.	Aplicación de tratamientos in situ.....	79
<b>3.</b>	<b>Evaluación de daños por sales: caso práctico.....</b>	<b>81</b>
3.1.	Antecedentes históricos.....	82
3.1.1.	Fundación y arquitectura.....	82
3.1.2.	Pinturas murales.....	83
3.1.3.	Restauraciones previas.....	83
3.2.	Resultado del estudio previo al tratamiento.....	83
3.2.1.	Documentación de daños.....	84
3.2.2.	Registro ambiental.....	88
3.2.3.	Caracterización de eflorescencias salinas.....	90
3.2.4.	Distribución de eflorescencias y humedad.....	94
3.2.5.	Conclusiones.....	101
<b>4.</b>	<b>Estudio de la interacción de aditivos orgánicos y materia cristalina (I): Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.....</b>	<b>103</b>
4.1.	Introducción.....	104
4.2.	Propiedades del sulfato sódico.....	104
4.2.1.	Termodinámica.....	104
4.2.2.	Mineralogía del grupo del sulfato sódico.....	104
4.3.	Ensayos macroscópicos de cristalización (cristalizadores de vidrio). Sobresaturación crítica y tiempo de inducción.....	106
4.3.1.	Efecto de la concentración de aditivo.....	106
4.3.2.	Efecto del sustrato.....	107
4.3.3.	Efecto del pH.....	109
4.4.	Ensayos microscópicos de cristalización (ESEM).....	112
4.5.	Modelización molecular.....	114
4.6.	Ensayos de cristalización en piedra.....	122
4.6.1.	Ensayos macroscópicos: succión capilar.....	122
4.6.2.	Ensayos microscópicos: ESEM.....	128
4.7.	Conclusiones.....	129

<b>5. Estudio de la interacción de aditivos orgánicos y materia cristalina (II): MgSO<sub>4</sub></b> .....	131
5.1. Introducción.....	132
5.2. Propiedades del sulfato magnésico.....	134
5.2.1. Mineralogía del grupo del sulfato magnésico.....	134
5.2.2. Termodinámica.....	135
5.3. Resultados: fases y morfologías.....	135
5.4. Sobresaturación crítica y tiempo de inducción: efecto de la concentración de aditivo y pH.....	137
5.5. Microscopía de fuerza atómica.....	140
5.6. Espectroscopía de infrarrojos por Transformada de Fourier.....	142
5.7. Mecanismo y cinética de la deshidratación de epsomita en ausencia y en presencia de aditivos.....	144
5.7.1. Rasgos del proceso de deshidratación térmica de la epsomita.....	144
5.7.2. Transiciones de fase.....	148
5.7.3. Análisis morfológicos y cinéticos.....	150
5.8. Modelización molecular.....	161
5.9. Ensayos de cristalización en piedra.....	165
5.9.1. Ensayos macroscópicos: succión capilar.....	165
5.9.2. Ensayos microscópicos: ESEM.....	168
5.10. Comparación del mecanismo de daño asociado a la cristalización de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y MgSO <sub>4</sub> .....	171
5.11. Conclusiones.....	173
<b>6. Estudio de la interacción de aditivos orgánicos y materia cristalina (II): NaNO<sub>3</sub></b> .....	177
6.1. Introducción.....	178
6.2. Propiedades del nitrato sódico.....	179
6.3. Ensayos macroscópicos de cristalización (cristalizadores de vidrio). Sobresaturación crítica y tiempo de inducción.....	180
6.4. Ensayos microscópicos de cristalización (ESEM).....	183
6.4.1. Cristalización de nitrato sódico en presencia de aditivos.....	183
6.4.2. Crecimiento orientado de nitrato sódico sobre calcita.....	184

6.5. Ensayos de cristalización en piedra.....	187
6.5.1. Ensayos macroscópicos.....	187
6.5.2. Ensayos microscópicos.....	193
6.6. Conclusiones.....	193
<b>7. Disolución de calcita mediante soluciones salinas: efecto de aditivos orgánicos.....</b>	<b>195</b>
7.1. Introducción.....	196
7.2. Disolución mediante soluciones salinas: efecto del ión $Mg^{2+}$ .....	197
7.2.1. Reactores discontinuos.....	197
7.2.2. Experimentos de AFM.....	211
7.2.3. Disolución y desarrollo de porosidad.....	222
7.3. Efecto de los aditivos en la disolución mediante soluciones salinas.....	226
<b>8. Modelo general de interacción piedra-sal-aditivo: validación in situ de los inhibidores de cristalización como tratamiento de conservación.....</b>	<b>231</b>
8.1. Introducción.....	232
8.1.1. Metodologías para el tratamiento de materiales ornamentales afectados por sales.....	232
8.1.2. Diagnóstico de problemas en el Monasterio de San Jerónimo.....	233
8.1.3. Selección del tratamiento: ensayos de laboratorio.....	234
8.2. Modelo general de interacción aditivo-sustrato-sal.....	242
8.3. Ensayo y evaluación del tratamiento in situ.....	244
<b>9. Conclusiones (Conclusions).....</b>	<b>247</b>
<b>Referencias.....</b>	<b>261</b>
<b>Anexo.....</b>	<b>281</b>



# SUMMARY

## INTRODUCTION

The crystallization of soluble salts is known to contribute to rock decay in many natural environments (e.g. coastal areas, arid and desert regions, and Antarctica –Evans, 1970; Winkler and Singer, 1972-). Salt weathering is also a major decay mechanism for historic architecture and statuary in addition to modern buildings, roads, dams and other structures (Winkler, 1994; Goudie and Viles, 1997; Rodríguez-Navarro and Doehne, 1999). Although salt damage has been profusely studied for decades, a more profound knowledge of the mechanisms that govern salt crystallization and the development of damage is necessary, in order to design the proper treatment to avoid salt damage. Many conservations treatments have been developed in the past for the consolidation and protection of porous stones affected by salt weathering; however, most of them have been only partially successful and do not stop the development of salt damage (Price, 1996) or even enhance salt weathering. This is mainly due to this lack of a full understanding of salt weathering processes.

Recently, it has been proposed that additives which modify the crystallization process could be used to halt and/or mitigate salt weathering (Rodríguez-Navarro et al, 2000;

Selwitz and Doehne, 2002; Rodríguez-Navarro et al, 2002). Examples of crystallization additives with technological and industrial uses are phosphates and polyphosphates, carboxylic acid derivatives, polyelectrolytes, ferrocyanides, and phosphonates. These additives can inhibit or promote salt crystallization within a pore. In the first case, an increase is observed in the period between the establishment of supersaturation and the formation of a new phase at a higher critical supersaturation. Such increased induction times make it possible for the saline solution to reach the surface of the porous stone prior to the onset of crystallization. Once the solution reaches the surface, crystallization of harmless efflorescence takes place. In contrast, when additives promote crystallization, salt precipitation occurs within the pores at low supersaturation and, thus, crystallization pressure is reduced. As a consequence, damage to the substrate is also minimized.

## OBJECTIVES

The objectives of this thesis can be summarized in three points:

- to shed some light on the ultimate causes and mechanisms of salt damage to porous ornamental stone.

- to gain a better understanding of the interactions salt crystal-organic

molecules, and to give a general model for this interaction.

- to develop a new method based in the use of crystallization inhibitors for the prevention of salt damage to the built cultural heritage, assessing the potential of this new approach but also its risks and limitations.

To reach these objectives, three main groups of tasks have been carried out: (i) damage documentation and salt characterization in case studies (San Jerónimo Monastery, Granada), (ii) laboratory study and molecular modelling of the interaction organic additives-salts, as well as study of the interaction salts-organic additives-substrate (limestone) and (iii) in situ application and evaluation of the proposed treatment.

## METHODOLOGY

### Materials

Following a thorough review of the relevant literature on crystallization inhibitors, a number of additives were selected and purchased for testing : (i) *Phosphonates* (ATMP - amino tri (methylene phosphonic acid); HEDP - 1-hydroxyethylidene-1,1- diphosphonic acid; DTPMP - diethylenetriamine-pentakis (methylphosphonic acid)) (ii) *Carboxylic acid derivatives* (carboxylic acid; L-aspartic acid sodium salt monohydrate; citric acid; sodium oleate), (iii) *Polyacrylates* (poly (acrylic acid sodium salt)) and (iv) *others*

(PBTC -1,2,4-Butanetricarboxylic acid, 2-phosphono-).

Upon collection and analysis of salt at the test sites, it was found that typically damage was associated to crystallization of the following soluble salts: a) magnesium sulfate, b) sodium sulfate and c) sodium nitrate. These salts are commonly found in buildings affected by salt damage and were selected for testing here. A limestone (calcarenite) from Granada, Spain, was selected for most experiments, as it has well-known problems related to salts. This stone was used to build the selected test site and displays major salt weathering problems. The calcarenite mineralogy, texture, composition, porosimetry and pore size distribution, as well as its hydric properties were determined (see details below).

### Material characterization

Samples of the stone were subjected to the following set of analyses:

a) Mineralogy, textural and chemical characterization (analyses performed using x-ray diffraction (XRD), petrographic microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), X-ray fluorescence (XRF), and atomic absorption (AA)). The clay fraction was separated and identified by means of XRD using oriented aggregates (air dried, ethylene glycol and DMSO solvated, and heated up to 550 °C).

b) Porosity and pore size distribution analyses. Macropores were

studied and quantified by means of digital image analysis of polarized light microscopy photomicrographs of thin sections. The total porosity and pore size distribution (macro to mesopores) was determined by means of mercury intrusion porosimetry (MIP). In addition, N<sub>2</sub> adsorption isotherms were obtained using a Micromeritics Tristar 3000 equipment. Such equipment yields accurate information on the stone total surface area and meso and micropore volume. Mesopore size distribution was calculated using the BJH method.

c) Physical characterization: hydric properties of the stone (water adsorption, desorption, capillary suction and saturation), analysis of the limestone mechanical properties (compressive and tensile strength) and color characterization. These data were collected from previous studies (Rodríguez-Navarro, 1994).

d) Nuclear Magnetic Resonance analysis (performed by the Technical University of Eindhoven, Holland).

e) Computer-aided X-ray tomography analysis (performed by Ghent University, Belgium).

#### **Macroscale experiments: batch crystallizer (precipitation) tests**

Tests aimed at evaluating the ability of the selected crystallization inhibitors to modify the crystallization of soluble salts in batch crystallizers were performed in a laboratory set-up that has been designed and implemented to

allow crystallization of salt solution following free evaporation in a controlled environment. The set-up allows continuous monitoring of temperature and relative humidity (using a datalogger), solution conductivity (Orion conductimeter) and weight loss (measured using a balance). Conductivity and weight loss data allowed calculation of critical supersaturation and waiting time (i.e. crystallization inhibition efficiency).

Precipitates were analyzed using different techniques: X-ray Diffraction and Thermodiffraction, Optical Microscopy, Atomic Force Microscopy, Differential Scanning Calorimetry, Thermogravimetric Analysis, Fourier Transform Infrared Spectrometry, and Environmental Scanning Electron Microscopy.

#### **Macroscale experiments: stone tests**

Saturated saline solutions with and without additives were let to flow through, evaporate and crystallize in stone slabs. The solutions were poured into cylindrical glass beakers where the stone slabs were vertically placed. The surface of the saline solution was covered with melted paraffin wax to avoid excessive evaporation and undesired creeping and to promote solution capillary flow through the stone pore system. Once the solution percolated through the porous stone, it eventually reached the stone surface where evaporation and crystallization of the salt began. This proc-

ess is also known as the “wick effect” and mimics rising damp in walls.

The salt efflorescence growth as well as the eventual superficial damage to the limestone blocks was photographically recorded. The solution evaporation rate was measured by continuous weighing of the stone-solution-beaker system using a balance. Damage to the stone and the morphology of the crystals precipitated on or below the stone surface were studied using X-ray Diffraction, Optical Microscopy, Scanning Electron Microscopy, Mercury Intrusion Porosimetry and Computer-aided X-ray Tomography.

#### **Macroscale experiments: batch reactors (dissolution) tests**

Calcite grains were placed in air-tight capped bottles containing magnesium and sodium sulfate solutions and kept at constant room T. Two different kinds of batch experiments were conducted. Calcite grains were put in contact with: (a) saturated solutions during 28 days and solution aliquots were taken at regular time intervals for  $\text{Ca}^{2+}$  analysis; and (b) solutions with variable concentration during 48 h. Cation concentrations in solution were determined by atomic absorption spectrophotometry (AAS).

These experiments were performed to evaluate both the time-evolution of calcite dissolution in the saturated saline solutions (experiment (a)) and the total dissolved Ca and

total adsorbed cation at a fixed time, for increasing saline solution concentration (experiment (b)).

#### **Microscale experiments: ESEM (precipitation) tests**

An Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM) (Philips Quanta 400, equipped with Peltier and heating stages) was used for *in situ* and *in tempore* high magnification studies of precipitation-dehydration-hydration-dissolution of salts crystallizing in the absence and the presence of inhibitors, on Al-holders and within limestone pores.

#### **Microscale experiments: AFM (dissolution) tests**

*In situ* observations and measurements of calcite single crystal dissolution were performed using a Digital Instruments Nanoscope III Atomic Force Microscope (AFM) working in contact mode. Measurements of step retreat velocity were made from images scanned in the same direction. Saline solutions (with and without additives) in concentrations ranging from 0.01 mM to saturation flowed continuously from a syringe coupled to an O-ring-sealed fluid cell containing a sample crystal. Freshly cleaved, optical quality natural calcite surfaces were used as substrates. To single out the role of cations and anions in calcite dissolution at the nanoscale, four saline systems were used in the AFM

dissolution experiments:  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$  and  $\text{NaCl}$ . After flowing through the fluid cell, aliquots of solutions were collected for cation analysis by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES, Auto Scan 25 Thermo Jarrell Ash).

### **In situ application of crystallization inhibitors**

Two areas, located at the test site (Monastery of San Jerónimo) with similar amount of efflorescences, were delimited and both were sprayed with 100 mL and 160 mL of deionized water (control area) and DTPMP 0.01 M pH 8 aqueous solution (treatment area), respectively. Previously, efflorescences were collected by brushing and it was quantified the amount of salts in each area. Both areas have similar superficial density of salts. A control of the amount and type of efflorescences as well as lost stone grains was performed during one year after the application of the treatment.

### **PHYSICO-CHEMICAL ASPECTS OF SALT DAMAGE DEVELOPMENT**

Several mechanisms have been proposed to explain the damage caused by soluble salts to porous materials. Proposed salt damage mechanisms include generation of crystallization pressure, hydration pressure, thermal expansion, osmotic pressure and

chemical weathering. Crystallization pressure has been considered in the past as the most relevant. However, dissolution of rock-forming minerals contributes not only to the disintegration of building stone but also induces the formation of pits and cracks on mineral surfaces where salts may eventually crystallize exerting pressure against the pore walls. Both the dissolution and the mechanical disruption of the stone increases the surface area of the stone, being therefore more reactive towards dissolution by salts, which speeds up the weathering process. Both batch reactors and AFM dissolution experiments showed that this dissolution process is enhanced in the presence of salts (*salt effect*), especially in the case of  $\text{MgSO}_4$ . The amount of  $\text{Ca}^{2+}$  in solution and etch pit density and depth increase when  $\text{MgSO}_4$  saturated solutions were put in contact with calcite (compared with pure water).

In lieu of these results a new model for salt damage has been proposed which considers the synergistic effects of both chemical weathering (salt-induced mineral dissolution) and physical weathering (salt crystallization pressure generation). The two weathering mechanisms are involved into a feedback mechanism which leads to exponential weathering rates, thus explaining observed weathering rates in the field.

Sodium and magnesium sulfate are extremely damaging salts, as has been observed in field and laboratory

tests. While the mechanism of salt weathering by Na-sulfate consists in detaching of successive stone layers, Mg-sulfate induces crack formation and propagation within the bulk stone. Differences in damage created by Na-sulfate and Mg-sulfate are mainly due to differences in their crystallization pattern since we kept constant the environmental variables (RH and T) and the porous support. The physical properties of the salt solution, i.e. density, surface tension, and, in particular, viscosity, have a critical effect on the dynamics of solution flow and evaporation within the stone, and therefore, on where crystallization occurs and in what kind of pores, as well as on the resulting damage to porous materials. High flow rates lead to crystallization inside the stone (but close to the surface) in coarse pores. As a result of low flow rates within the porous network, crystallization takes place inside the stone in both small and big pores.

Conversely, sodium nitrate, the third salt studied, does not seem to create significant damage to the porous limestone. Apparently the structural affinity between calcite and nitrate (both phases are isostructural, with space group  $R\bar{3}c$ ), led to oriented overgrowth of the nitrates over the carbonate  $\{10\bar{1}4\}$  crystal faces. Such heterogeneous nucleation prevents the solution to reach a high supersaturation, thus limiting crystallization pressure build up and damage to the porous support.

## ASSESSMENT OF SALT DAMAGE PROBLEMS: FIELD TEST SITE

### Monasterio de San Jeronimo (Granada, Spain). Historic background

The monastery was built during the first half of the 16<sup>th</sup> century. During the Napoleonic period the monastery was used as headquarter of the cavalry and as deposit of cereals. The monastery had a military use until 1957. In 1927 a fire affected the cloister. The building is used nowadays as a church and also it is housing a community of nuns.

Both the Mural paintings in the interior of the Church, and the polychrome sculptures in the upper altarpiece date back to the 18<sup>th</sup> century. In both cases, gypsum preparation and clay primer layers were directly applied on calcarenites, without any protection. Murals were painted following various fresco secco techniques, suggesting that various periods or artists are represented. The sparse use of yellow chrome supports this theory. The sculptures were polychromed via the temple technique (Cardell-Fernández and Rodríguez-Gordillo, 2003).

### Conservation history

Several restorations or maintenance interventions have been performed in the past. From 1957 to 1977, demolition of the additions made during the

previous centuries, restoration of the roofs and re-establishment of the original line of entrance and reconstruction of the bell tower were performed. In 1989, intervention for protection against fire was accomplished. In 1997, cleaning and application of a cement mortar on rooms located at both sides of the altarpiece, with severe salt problems, were performed. Finally, in 2004 the restoration of the altarpiece was carried out.

The lithotype most frequently found in the monument and also the most affected by salt problems is a biomicritic limestone (calcarenite). It has been profusely used in walls, windowsills, vaults and carved figures in the San Jerónimo Monastery. This stone is very easy to carve, which has contributed, together with its light colour, to its use as ornamental stone in pinnacles, sculptures and other ornamental pieces.

### Assessment of damage

Documentation and sampling of salts affecting the test site (San Jerónimo Monastery) was performed at different dates. Salts were collected and stored in airtight plastic bags and bottles. Samples of efflorescence were taken in the interior of the main chapel of San Jerónimo Monastery, at the right side of the altarpiece. Additionally, drilling at different heights (20, 50, 100, 150 and 200 cm) and depths (0-1 cm, 1-5 cm, 5-10 cm, 10-15 cm and 15-20 cm) was carried out in

order to determine moisture and salt distribution. Drilling of the external layer of the stone (up to 1 cm deep) was accomplished at different depths (0-2, 2-4 and 4-10 mm) to determine near-surface salt distribution.

During each site visit, the condition of the test area was recorded by means of graphic documentation of the deterioration phenomena, and sampling for subsequent analysis was undertaken. Environmental monitoring data collected at the site were downloaded.

### Analysis of efflorescence

The efflorescence collected was studied by means of X-ray diffraction (XRD) (Philips PW 1710 diffractometer) and ionic chromatography (IC). Salts found were gypsum and epsomite. In the efflorescences collected in September 2004, the majority of salts found were gypsum and hexahydrate. These samples were collected after a drought period. Gypsum could be originated from the interaction between magnesium sulfate solutions and calcite grains of limestone.

The results of IC analyses of the efflorescences showed the presence of large amounts of sulfates (a result which is in agreement with XRD results) and, in lesser amounts, nitrates and chlorides (not detected by XRD). Salts found were mainly  $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (hexahydrate and/or epsomite), with  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (gypsum),  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  (nitratine),  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (mirabilite/

thenardite) and NaCl (halite) in lesser amounts. The total amount of salts decreases with height in September 2004. In October 2005, after a draught period, on the contrary, the amount of salts at 2 m high was higher than at 50 cm high. This suggests vertical movement of salt solutions due to capillary rise, which indicates that ground water may be the main source of salts. Initially, highly soluble salts (nitrates) are located in the wall upper area, and less soluble salts are found at lower levels. However, this profile changed in 2005, indicating that there are additional sources of moisture, possibly irrigation.

### Diagnosis

From comparison with earlier studies of the state of the building, it is possible to assert that the damage evolves quickly, and is mainly due to salt crystallization. The main source of moisture seems to be rising damp, although other sources of moisture, such as water penetration due to rain and irrigation, and water percolation must not be neglected and in fact seem to play an important role in the observed damage pattern, particularly during drought periods. Most of the salts are concentrated in the outer layer of the wall where evaporation occurs.

## PREVENTION AND REMEDIATION

### Material characterization

The Spanish limestone selected for testing the effectiveness of salt crystallization inhibitors is a biomicritic limestone (calcarenite). It includes abundant red algae, shells of benthic foraminifera, mollusk, sea-urchin spicules, serpullids and bryozoans. Few scattered fragments of schists are also present. The bioclasts are cemented by micritic calcium carbonate. Sparry calcite, which presumably has a secondary origin, is also present in minor amounts. The calcarenite was quarried in the Santa Pudia area (15 km SW from Granada), where two ancient quarries (La Escribana and Las Parideras) are still operating. The calcarenite is buff coloured, quite porous and easy to quarry and carve. These characteristics have given this stone a prominent status as a building material in Granada city. The calcarenite shows some variations in color, texture and porosity. Based on these variations three main subtypes has been defined: E-1, E-2 and E-3. E-1 has the lowest porosity and highest degree of cementation. E-2 has the highest porosity, and is the less abundant. E-3 has porosity values in between those of E-1 and E-2. E-3 is the most abundant variety, and is the one selected for salt crystallization tests.

Calcite was the main phase detected by XRD. Trace amounts of clays

and other silicates such as quartz and feldspar were also present. The high CaO content detected by XRF is consistent with the presence of nearly 90 wt %  $\text{CaCO}_3$  (calcite).  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contents are significant due to quartz and clay phases.

MIP analysis of pore size distribution of the calcarenite showed that macropores are very abundant in this stone, with a mean pore radius of ca. 10  $\mu\text{m}$ . Smaller pores were also detected with secondary maxima at ca. 1  $\mu\text{m}$  and 0.04  $\mu\text{m}$ . The latter reflects that this stone may be quite susceptible to salt weathering. The calcarenite showed a small specific surface area (0.815  $\text{m}^2/\text{g}$ , according to the BET method). The  $\text{N}_2$  adsorption isotherm was of type III, typical of non-microporous solids. The BJH plot showed the presence of a significant amount of meso and macropores (pore radius > 50 nm).

The results of NMR (Pel, 2005) were fully consistent with those of MIP,  $\text{N}_2$  adsorption, SEM and OM-DIA, showing the presence a high amount of macropores and a small fraction of mesopores in the limestone. Hydric tests showed that the calcarenite rapidly absorbs water, but does not dry that fast. This means that salt solutions will be taken up fast, but they will be allowed to remain within the stone pore system for enough time to precipitate as harmful subflorescence. Such behavior contributes to the overall susceptibility of this limestone towards salt weathering. Re-

garding the results of the X-Ray CT analysis (Jacobs y Mees, 2005), the limestone has high average X-ray attenuation values. It also contains a considerable amount of material with higher attenuation values, which seems to occur as cement. The limestone is quite coarse-grained. The sedimentary particles include grains that are clearly recognized as bioclasts in CT images. Recognizable pores range from small intraparticle pores to relatively large interparticle spaces.

### Additive-crystal interaction in solution

Although mirabilite ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) crystallization is promoted in the presence of HEDP, ATMP and DTPMP at salt solution natural pH (6.4), crystallization is inhibited at moderately alkaline pH (8-8.5). Molecular modeling of additive adsorption on specific mirabilite (*hkl*) faces, in addition to ESEM observations, enabled the identification of how phosphonates inhibit mirabilite crystallization. ATMP and DTPMP display the best stereochemical matching with mirabilite {100} surfaces, which explains why they are the most effective inhibitors. At acid pH, DTPMP acts as a powerful nucleation inhibitor, in this case with respect to mirabilite, due probably to H bonding between protonated nitrogen atoms and water molecules of mirabilite clusters whose dimensions are below the critical size. This leads to

thenardite precipitation, which only precipitates directly under equilibrium conditions at temperatures of above 32.4 °C.

In the case of magnesium sulfate, epsomite ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) nucleation is strongly inhibited in the presence of ATMP, DTPMP and PA. These additives also act as habit modifiers promoting growth along the [001] direction. Additives attach preferentially on epsomite {110} faces, at edges of monolayer steps parallel to [001]. Step pinning and the eventual arrest of step propagation along  $\langle 110 \rangle$  directions account for the observed habit change, as it was determined from atomic force microscopy (AFM) and environmental scanning electron microscopy (ESEM) observations. H-bonding between the functional groups of additives and water molecules in epsomite {110} appears to be the principal mechanism of additive-epsomite interaction, as shown by Fourier transform infrared spectrometry (FTIR) and molecular modeling. This was confirmed by the study of the thermal dehydration of epsomite crystals grown in the presence and absence of organic additives by means of thermogravimetry (TG), differential scanning calorimetry (DSC), X-ray thermodiffraction (XRTD), and ESEM. Kinetic parameters (activation energy,  $E$ , and pre-exponential parameter,  $A$ ) were determined for the main dehydration step (25-160 °C), by applying different methods to nonisothermal TG data obtained at different heating

rates. Both kinetic parameters increased in the presence of the most effective crystallization inhibitors tested. H-bonding may account for this effect. In situ, hot-stage ESEM observations of the thermal dehydration of epsomite crystals are consistent with the nonisothermal kinetic study and, along with XRTD results, allow us to propose that the dehydration is a 3D phase boundary reaction. Molecular modelling also shows that DTPMP displays a high stereochemical matching with epsomite {110} surfaces, which can explain why this is the most effective inhibitor tested.

In the case of sodium nitrate, no clear trend in crystallization inhibition was observed for the tested additive concentrations. Apparently there is no adsorption of the selected additives on sodium nitrate crystals. This is most probably due to the lack of hydration water in such salt, which precludes the establishment of H-bonding between additive and nitrate (as it is the case of the other salts tested).

#### **Additive-crystal interaction within porous limestone**

Unexpectedly, no significant increase in the formation of efflorescence was observed in the case of the tests developed using limestone slabs in the presence of additives that, according to the tests carried out in crystallization dishes, were quite effective as sodium and magnesium sulfate crystallization inhibitors. However, a re-

duction in the damage to the stone slabs was clearly observed in some cases. The limited effect of the additives could be either due to: (i) the high concentration of the saline solution which may mask any effect related to the presence of the inhibitors (i.e., such a high concentration makes the test extremely damaging, even in the presence of the inhibitors); (ii) possible adsorption and/or precipitation of the additives on the pore walls of the calcarenite stone. There is a big deal of research on the formation of calcium phosphonates resulting from the interaction of phosphonates in solutions with limestones. This effect may significantly reduce the effective additive concentration in solution. However, such effect may be beneficial in the long run, since it may facilitate the slow release of the inhibitor over time in practical field applications. These observations suggest that in the limestone pores, crystallization inhibition does not take place as occurred in the crystallization dish. In contrast, crystallization promotion took place. This could be explained by considering that the additives formed a template following adsorption and/or precipitation on the calcite grains of the stone. In fact, the formation of a phosphonate layer was directly observed in the AFM dissolution experiments when HEDP, DTPMP or PBTC were added to sodium sulfate saturated solutions that were passed through the fluid cell. In the case of magnesium sulfate, this

layer was not observed, but calcite dissolution rate was strongly reduced, possibly due to the adsorption of phosphonate molecules to active sites of calcite surface, blocking further spreading of the etch pits and therefore reducing calcite dissolution. Additionally, in situ ESEM experiments showed that oriented thenardite crystallization on cleavage calcite surfaces took place when DTPMP was present. Occasionally, mirabilite crystallization occurred; in this case, {001} mirabilite faces appeared parallel to  $\{10\bar{1}4\}$  faces of calcite. In both cases, a clear orientation with respect to the substrate was observed in contrast with the behavior observed in the case of sodium sulfate crystallization from pure solutions, when mirabilite crystals were randomly deposited on calcite surfaces. These experiments give experimental evidences of template-assisted sulfate crystallization on calcite surfaces in the presence of phosphonates.

Such organic template may contribute to the heterogeneous nucleation of epsomite or mirabilite at very low supersaturation. This effect will result in a significant reduction in crystallization pressure and a minimization of the damage undergone by the stone. All the results presented confirm that such additives adsorb (physically or, most probably, chemically) on calcite crystals, thus resulting in crystallization promotion via heterogeneous nucleation (template nucleation). Such unexpected effect

seems to reduce crystallization pressure because a lower supersaturation is reached before crystallization. All in all, a reduction in damage to the calcarenite stone is observed. Furthermore, such adsorbed layers contribute to protect the calcite surface from salt-induced chemical weathering (dissolution).

### **Application of inhibitors in pilot areas of the building**

The analysis of the efflorescence collected showed that epsomite and gypsum were the main phases found in the pilot area. After the application of the treatment, it was visually detected a clear reduction in the amount of efflorescence developed on the additive-treated area. Furthermore, the loss of material was lower in the area where the inhibitor treatment was applied. However, a long term monitoring of the efflorescence and damage evolution on the area is needed to further confirm the applicability of the treatment to reduce salt damage.

### **CONCLUSIONS**

The results of this research show that additives, particularly phosphonates, may help reduce sulfate crystallization damage affecting porous ornamental materials, such as stone used in historic architecture and statuary. We propose that phosphonates could soon represent a viable tool for the minimization of salt damage. However, be-

fore application on buildings, it is necessary an in depth study of each particular case and, care should be paid to take into account that variables (or parameters) such as material support, type of salt or environmental conditions may limit the performance of a specific compound as crystallization inhibitor.



*Capítulo 1. INTRODUCCIÓN  
Y OBJETIVOS*



# 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

## 1.1. ALTERACIÓN DEL PATRIMONIO HISTÓRICO

El deterioro del patrimonio construido es un problema que no conoce fronteras y afecta a la herencia cultural mundial. El interés por la conservación del patrimonio histórico y cultural de un país es un indicador de su nivel de progreso y de sus perspectivas futuras. Desde los monumentos tallados en piedra de Petra, pasando por el templo de Ankor Wat en Camboya, las grandes catedrales europeas, las pirámides de Egipto o el ejemplo más cercano de la Alhambra en Granada, es posible encontrar una gran cantidad de complejos arquitectónicos de interés histórico-artístico afectados por problemas de deterioro. La gran distribución mundial y gravedad de dichos problemas hacen que en muchos casos sea de crucial importancia velar por la herencia cultural de la humanidad con el objeto de preservarla para el disfrute de generaciones venideras.

La necesidad de acometer la conservación de los materiales pétreos usados en monumentos no es algo exclusivo de nuestro tiempo, ya que el deterioro de estos es un problema conocido desde la antigüedad. Autores como Vitruvio (siglo I a.c.), Plinio (siglo I d.c.) y León Battista Alberti (1450) estudiaron la adecuación de los materiales para uso ornamental en

base a la alteración que observaban cuando formaban parte de distintos edificios (Sebastián y Rodríguez-Navarro, 1994). Posteriormente, muchos investigadores han fijado su atención en los problemas de alteración de los materiales pétreos usados en edificios históricos. Sin embargo, hasta el siglo XIX no se acometieron estudios rigurosos sobre estos problemas, y no se llevaron a cabo de forma más científica hasta comienzos del siglo siguiente (Sebastián y Rodríguez-Navarro, 1994). Es en estos primeros trabajos cuando se sientan las bases del análisis de la alteración y durabilidad de los materiales pétreos empleados en obras arquitectónicas. Fue entonces cuando se comenzó a relacionar las características intrínsecas de un material pétreo con su alterabilidad, analizando al mismo tiempo las posibles causas de la misma (Schaffer, 1932). Tratados como la carta de Venecia (1964) y la carta del Restauro (1972) establecieron criterios de intervención ante la situación alarmante en la que se encontraban muchos monumentos debido tanto a los procesos de alteración como a las intervenciones acometidas durante años sin ningún tipo de control (Pérez y Baltuille, 2001).

En los últimos años, el estudio del deterioro de los materiales utilizados en la construcción de edificios y esculturas de interés histórico/artístico está

en pleno auge, constituyéndose equipos multidisciplinarios (integrados por especialistas en mineralogía, petrografía, química, física, ingeniería, arquitectura, historia del arte, etc.) cada vez con mayor conocimiento y perfeccionamiento en sus técnicas, con el objetivo de abordar su conservación y restauración.

La alteración y deterioro de un material pétreo ornamental se debe a múltiples causas y mecanismos, entre los que caben destacar (Sebastián y Rodríguez-Navarro, 1994):

- procesos de disolución por acción del agua
- fenómenos de hielo/deshielo
- contaminación atmosférica
- cristalización de sales
- estrés térmico/insolación
- biodeterioro
- acción humana (guerras, incendios, vandalismo, etc).
- restauraciones poco adecuadas.

Los materiales pétreos son situados en un ambiente (monumento) con características diferentes a la cantera de donde fueron extraídos y aquí se ven afectados generalmente por la acción de varios de los fenómenos de alteración enumerados arriba (Sebastián y Rodríguez-Navarro, 1994). En las últimas décadas los procesos de deterioro de los materiales pétreos de edificios situados en zonas urbanas e industriales se han visto acelerados debido al uso de combustibles fósiles (Sebastián y Rodríguez-Navarro,

1994). Este hecho unido a que entre los nuevos valores de la sociedad se considere como fundamental la protección de las bases sobre las que se asientan las diferentes culturas, ha hecho que cada vez exista una mayor conciencia del daño que se infiere a este patrimonio de toda la humanidad, y se busquen, a todos los niveles, soluciones que eviten o palien los daños que sufren la gran mayoría de los conjuntos arquitectónicos que integran el patrimonio histórico-artístico mundial.

## 1.2. DETERIORO POR SALES

La cristalización de sales solubles es uno de los principales factores que afectan a la disgregación de rocas en una gran variedad de ambientes naturales (por ejemplo, regiones áridas y desérticas, áreas costeras y Antártida – Evans, 1970; Winkler y Singer, 1972-). Además, el deterioro por sales es considerado como un fenómeno universal, contribuyendo al modelado del paisaje de Marte (Malin, 1974; Rodríguez-Navarro, 1998). Asimismo, el deterioro de materiales porosos ornamentales debido al ataque de sales es uno de los mecanismos de alteración más agresivos que afectan al patrimonio construido (Evans, 1970; Amoroso y Fascina, 1983; Smith et al, 1988; Winkler, 1994; Cooke, 1994; Cooke y Gibbs, 1995; Price, 1996; Goudie y Viles, 1997; Rodríguez-Navarro y Doehne, 1999a). Algunos de los mayo-

res tesoros culturales mundiales están dañados debido a la cristalización de sales (Winkler, 1965; Goudie, 1977; Goudie y Viles, 1997; Rodríguez-Navarro y Doehne, 1999a). Este proceso ha sido conocido desde tiempos inmemoriales; así, Herodoto (siglo V a.c.) hizo referencia a dicho fenómeno en el valle del Nilo, indicando como las sales afectaban a las pirámides (Goudie y Viles, 1997). Vitruvio (siglo I a. c.) señaló que las sales producían cuantiosos daños en todo tipo de materiales de construcción (Sebastián y Rodríguez-Navarro, 1994). Sin embargo, no fue hasta el siglo XIX cuando el deterioro por sales fue sometido a un estudio detallado y sistemático. Turner en 1833 (citado por Sebastián y Rodríguez-Navarro, 1994) propuso el uso de sales para ensayos de durabilidad de materiales pétreos utilizados en construcción. Miller en 1841 (en Cardell, 1998) describió el proceso de alteración por sales de las areniscas. En 1902 Lucas (citado por Evans, 1970), indicó que el mecanismo de alteración de materiales pétreos por sales depende de factores intrínsecos del material como es la porosidad, de la naturaleza de la sal y de las condiciones ambientales, como son la humedad y temperatura, que determinan la tasa de evaporación que posibilita la cristalización de la sal. Hobbs en 1917 (citado por Goudie y Viles, 1997) asoció la cristalización de sales en las fisuras de las rocas a la congelación del agua en el interior de

una tubería. Winkler en 1965, Laurie en 1925 (citado por Cardell, 1998), y Plenderleith (citado por Evans, 1970), observaron que la alteración de areniscas y calizas se debe fundamentalmente a fenómenos de tipo físico, concretamente a la presión generada por la cristalización de sales.

### ***1.2.1. Nuevas perspectivas en el tratamiento de materiales afectados por problemas de cristalización de sales***

La presencia de sales en el ambiente está ampliamente extendida, no es exclusiva de territorios secos y ambientes costeros, aunque sea aquí donde se encuentre la mayor concentración de las mismas. Las sales también se acumulan en ambientes urbanos debido a la contaminación ambiental que, por ejemplo, produce sulfatos y nitratos que causan el deterioro del material pétreo. La disgregación de materiales pétreos empleados en arquitectura debido a la cristalización de sales conlleva serios efectos económicos y es capaz de dañar irremediablemente objetos artísticos y edificios históricos. Por todo lo anteriormente expuesto, se entiende la importancia de 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. Dos

han sido las líneas de trabajo tradicionalmente seguidas en este campo: a) control ambiental, y b) tratamiento con consolidantes o hidrofugantes. Sin embargo, la mayoría de los objetos o monumentos de interés histórico-artístico no pueden ser situados en ambientes de humedad y temperatura controlados, y los tratamientos tradicionales no parecen ser la solución al problema. Al ser la presión de cristalización el efecto más importante en la alteración por sales, se pueden proponer tratamientos que modifiquen o atajen el proceso de raíz, modificando la cristalización de una sal. Recientemente se ha propuesto el uso de aditivos (inhibidores de la cristalización) que modifican el proceso de cristalización, evitando o reduciendo los daños al sustrato en que la sal precipita en comparación con los provocados en su ausencia (Rodríguez-Navarro et al., 2002). Esto se consigue debido a que los aditivos o bien inhiben el proceso de cristalización de forma que éste tenga lugar en la superficie del material poroso o bien lo promueven para que tenga lugar a bajas sobresaturaciones y, por tanto, genere una baja presión de cristalización.

Como paso previo al estudio de la aplicabilidad de los inhibidores de la cristalización para mitigar el problema del daño por sales en los campos de la ingeniería y conservación del patrimonio histórico construido, es necesario un conocimiento profundo de los procesos de cristalización de sales en

medios porosos, para poder entender el mecanismo de acción de estos aditivos y seleccionar los más adecuados de acuerdo a la problemática concreta del caso en estudio.

### 1.3. CRISTALIZACIÓN A PARTIR DE SOLUCIONES

Dado que los inhibidores de la cristalización actúan sobre el proceso de cristalización de una sal, se ha creído oportuno reflejar aquí algunos aspectos claves del proceso de nucleación y crecimiento cristalino que serán de enorme ayuda para comprender el efecto de tales aditivos.

La formación de cristales en solución tiene lugar en dos pasos. El primero, la nucleación, se corresponde con la producción de centros a partir de los cuales se puede producir el crecimiento espontáneo. En el segundo, estos núcleos crecen cuando el material aportado desde la solución se deposita en ellos (Nancollas y Purdie, 1964).

#### 1.3.1. Nucleación

Una solución saturada es aquella que está en equilibrio termodinámico con la fase sólida a una determinada temperatura y presión. Es posible, sin embargo, preparar soluciones que contengan más sólido disuelto del que corresponde a la saturación. Ello se consigue eliminando disolvente de la solución por evaporación, por enfria-

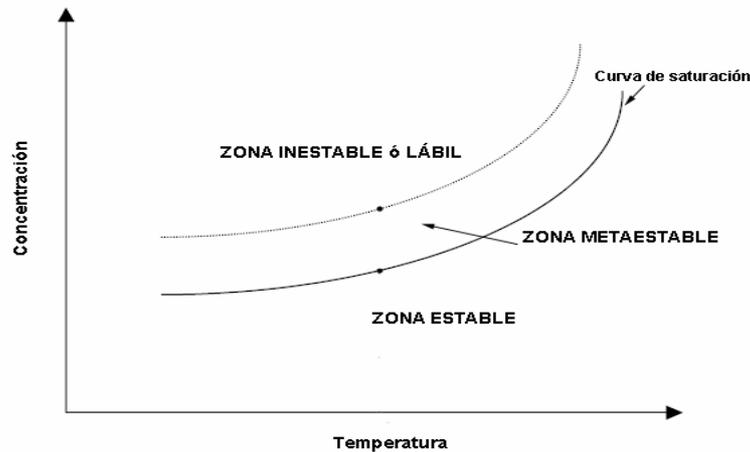


Figura 1.1. Diagrama de solubilidad.

miento o por ambas cosas simultáneamente. Se dice, entonces, que la solución está *sobresaturada* (Mullin, 1992). En general, un diagrama de solubilidad (Figura 1.1) puede dividirse en tres zonas (Derby, 2005):

1. *Zona estable (solución subsaturada)*, donde la cristalización es imposible.

2. *Zona metaestable (solución sobresaturada)*, donde la cristalización espontánea es improbable. Sin embargo, si ponemos en la solución un cristal (semilla), el crecimiento ocurriría.

3. *Zona inestable o lábil (solución sobresaturada)*, donde la cristalización es probable, pero no inevitable. La separación entre estas dos últimas zonas no está bien definida y depende, entre otras cosas, de la velocidad con que se genera la sobresaturación en la solución. Para que una nueva fase cristalice a partir de una solución,

no es suficiente con que ésta esté saturada. Antes de que los cristales de la nueva fase se desarrollen, debe existir en solución un cierto número de núcleos, gérmenes o semillas, que actúen como núcleos de cristalización. La *nucleación* implica la acreción de partículas (iones, átomos o moléculas) para formar una semilla termodinámicamente estable en una solución sobresaturada (Rodríguez-Navarro, 2000). En general el término *nucleación primaria* se reserva para el caso de sistemas en que no hay materia cristalina presente. Cuando hay materia cristalina presente en la solución sobresaturada, se habla de *nucleación secundaria*.

a) *Nucleación primaria.*

La nucleación primaria es aquella en la que el origen de la fase sólida no está influido por la presencia de la fase sólida que se origina. En función de que haya o no partículas extrañas

que influyan en el proceso de nucleación, podemos distinguir entre:

- *Nucleación homogénea.*

El origen de la nueva fase no está influido o condicionado por la presencia de fase sólida alguna. No es un mecanismo frecuente ni extendido, y ha podido ser descrito con un modelo teórico completo, que prácticamente no ha sido modificado hasta nuestros días.

- *Nucleación heterogénea.*

La nueva fase cristalina está condicionada por la presencia en el sistema de una fase sólida extraña (nucleante heterogéneo). La superficie de ésta actúa como un catalizador de la nucleación facilitando la formación de núcleos de la fase cristalina que nuclea. En condiciones normales, a no ser que se tomen precauciones especiales, los sistemas en cristalización tendrán tendencia a formar partículas de la nueva fase mediante nucleación heterogénea. A pesar de esto, el modelo teórico de este mecanismo no ha sido completamente resuelto hasta el momento.

Las teorías existentes parten de que la nucleación heterogénea se producirá más fácilmente cuanto más similares sean las redes de la fase en nucleación y las partículas extrañas. Es muy complicado realizar una descripción cuantitativa de los sistemas en nucleación heterogénea, puesto que las partículas ajenas a la fase sólida en formación, en la inmensa mayoría de

los casos, no sólo no están bien definidas estructuralmente sino que a veces no se conoce ni su composición química, dimensión u origen. La capacidad nucleante de estas partículas depende de la sobresaturación; es, por tanto, imposible que la nucleación heterogénea empiece a tener lugar para una sobresaturación crítica determinada y bien definida (Mullin, 1992).

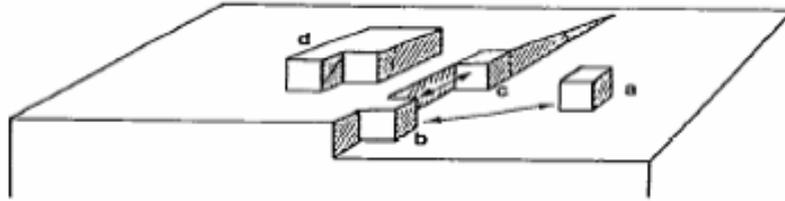
- b) Nucleación secundaria.*

En este caso, el crecimiento cristalino es iniciado mediante contacto de la solución con otros cristales. Ocurre a menos sobresaturación que la nucleación primaria. No hay una teoría completa para modelar la nucleación secundaria, y su comportamiento solo puede ser predicho mediante experimentación. Todas las ecuaciones existentes relativas a la nucleación secundaria son ecuaciones empíricas. Los tipos más importantes de nucleación secundaria son (Botsaris, 1976; Estrin, 1976; Garside y Davey, 1980):

- *Adición de semillas.* Tiene lugar cuando pequeños cristallitos son introducidos en una solución sobresaturada y se convierten en núcleos.

- *Acupuntura.* Tiene lugar cuando se forman dendritas en la superficie de un cristal en crecimiento a alta sobresaturación y estas dendritas se separan del cristal formando núcleos.

- *Cizalla por flujo.* Es la formación de núcleos cuando hay una alta velocidad relativa entre la solución sobresaturada y el cristal.



**Figura 1.2.** Representación de la superficie de un cristal mostrando las posiciones en las que puede incorporarse una nueva unidad constituyente: a) *terrace*, b) *step*, c) *kink*, d) *island* o núcleo secundario (Nancollas, 1979)

- *Nucleación por contacto.* Ocurre cuando hay alguna perturbación en la superficie de un cristal en crecimiento como consecuencia del contacto con alguna superficie extraña u otro cristal, dando lugar a un núcleo. Esto puede deberse o bien a la separación de algún tipo de rugosidad microscópica del cristal en crecimiento que origina un núcleo o bien, teniendo en cuenta la existencia de un tipo de capa adsorbida en la superficie de un cristal cuando crece, el núcleo se forma a partir de la ruptura de esta capa cuando tiene lugar el contacto.

### 1.3.2. *Crecimiento cristalino*

Una vez formado un núcleo estable (de tamaño superior al radio crítico) en una solución sobresaturada, éste comienza a crecer convirtiéndose en un cristal de tamaño visible, más o menos rápidamente dependiendo de la variación de la fuerza motriz (sobresaturación) - Rodríguez-Navarro, 2000-.

El crecimiento de un cristal a partir de una solución comprende:

a) la difusión del soluto hacia la interfase cristal-solución,

b) deshidratación y adsorción del soluto en la superficie del cristal (posición *a* en la Figura 1.2),

c) difusión bidimensional hacia un sitio próximo energéticamente más favorable en un *step* de la superficie (posición *b* en la Figura 1.2),

d) difusión monodimensional a lo largo del *step* hacia un *kink* (posición *c* en la Figura 1.2),

e) incorporación de las unidades constituyentes del cristal a la estructura del mismo (Nancollas, 1979).

La forma del cristal depende fundamentalmente de la velocidad relativa de crecimiento de cada una de las caras del mismo, aunque puede verse alterada por muchos otros factores. Por esto, han surgido numerosas teorías sobre el crecimiento de cristales que en su origen sólo intentaban explicar la morfología de los cristales, y que más adelante abordaron la incorporación de las unidades de crecimiento a las caras de estos (Rodríguez-Navarro, 2000).

- *Teorías de Gibbs y Curie: modelo de Wulf.*

Fue Gibbs (1878) quien indicó que el crecimiento de un cristal ideal debía proceder a partir de un núcleo formado en una cara de éste que posteriormente crecería lateralmente. Estableció una analogía entre una gota de líquido y un cristal, considerando que, al igual que la gota es más estable cuando su energía libre superficial (y por lo tanto su área) es mínima, un cristal es estable a una determinada temperatura y presión cuando la energía libre total del mismo es mínima para un volumen dado (Rodríguez-Navarro, 2000).

Curie (1885) utilizó como punto de partida esta idea para desarrollar su teoría sobre el crecimiento cristalino, tratando de explicar la forma de los cristales. Introdujo el concepto de tensión interfacial y estableció como condición de equilibrio en el caso del crecimiento de un cristal que la tensión interfacial de las dos fases debe ser mínima. Para ello, y teniendo en cuenta que un cristal no puede modificar su forma como un líquido, Curie asumió que los fenómenos capilares son los únicos que intervienen en superficie, que las distintas caras de un cristal se comportan de distinta forma y que una cara podía incorporar la materia proveniente de otra cara del mismo cristal que entraba en solución. Matemáticamente, la idea de Curie requiere que la expresión  $\sum_i^n S_i \cdot \gamma_i$  sea mínima,

siendo  $S_i$  la superficie de una cara  $i$  y  $\gamma_i$  la energía interfacial de la cara  $i$ . En 1901 Wulf modificó esta teoría, indicando que la forma de equilibrio de un cristal es función de la energía libre de las caras; sugirió que las distintas caras crecen a velocidades que son proporcionales a sus respectivas energías superficiales. Según la ley de Curie, Wulf demostró que un poliedro cristalino tendrá una energía de superficie mínima si las distancias desde un punto en el interior del cristal a las caras, son proporcionales a las energías interfaciales de las mismas. Según esta teoría se podría predecir la forma de un cristal, forma que se denomina *forma de equilibrio* (Rodríguez-Navarro, 2000).

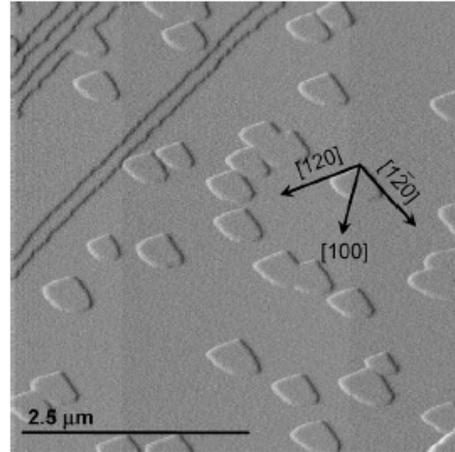
Posteriormente, Ritzel demostró que la forma de los cristales es función además de las solubilidades de las diferentes caras. Jonhsen y más tarde Shubnicov llegaron a la conclusión de que las energías interfaciales debían depender de la sobresaturación y también de la presencia de impurezas; observaron como a altas sobresaturaciones, los cristales presentaban pocas caras, y un gran número de ellas a bajas sobresaturaciones. Esto entraba en contradicción con la teoría de Curie, según la cual el número de caras formadas debía ser mayor a mayor sobresaturación. La teoría de Curie y las modificaciones de la misma no explican la causa de las diferentes formas cristalinas, además de no describir el proceso de incorporación de

las unidades de crecimiento a las caras de un cristal y cómo éstas crecen desplazándose paralelamente a sí mismas (Rodríguez-Navarro, 2000).

- *Modelo de Volmer, Kossel y Stransky*

Fueron quienes proporcionaron el primer tratamiento teórico detallado del crecimiento cristalino, siendo sus ideas posteriormente desarrolladas por Becker y Doring. Estas teorías de crecimiento por pasos admiten la no-equivalencia de los sitios en la superficie del cristal y proponen la formación de capas monomoleculares en un mecanismo de crecimiento capa a capa. De las tres posibles posiciones en las que se puede incorporar una nueva unidad de crecimiento (*terrace*, *step* o *kink*), la posición *kink* es la más probable ya que energéticamente es la más favorable (Nancollas, 1979). El primer paso en el proceso de crecimiento según este modelo es la formación de un núcleo bidimensional (Figura 1.3) a partir del cual tiene lugar el crecimiento por capas. Este modelo supone la existencia de una barrera de energía por pasos, ya que cada vez que se completa una capa, se requiere una nueva nucleación superficial, lo cual no se sostiene experimentalmente, ya que muchos cristales crecen a sobresaturaciones inferiores al 1 %, cuando se requerirían unos valores en torno al 25-50 % para garantizar la nucleación bidimensional de cada

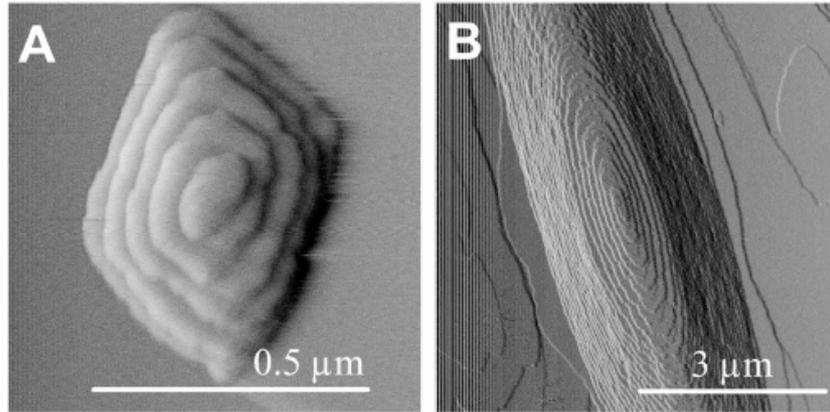
capa. Asimismo, la teoría cuantitativa propuesta por Becker y Doring y que desarrolla el modelo de Kossel tiene como principal punto en contra el hecho de que no considera la difusión superficial en el proceso de crecimiento (Nancollas, 1979).



**Figura 1.3.** Imagen de AFM de núcleos bidimensionales en la cara (001) de un cristal de barita (Pina et al, 2004).

- *Modelo de Burton, Cabrera y Frank (BCF)*

Como el crecimiento bidimensional de un cristal tiene lugar solo a altas sobresaturaciones, es necesario un modelo que describa el crecimiento a bajas sobresaturaciones. La teoría de Burton, Cabrera y Frank (BCF) supuso un gran avance en cuanto al entendimiento de la cinética de la cristalización. Frank y colaboradores (1949) postularon la formación de espirales de crecimiento en las superficies cristalinas. Indicaron que los cristales rea-



**Figura 1.4.** Imágenes de AFM (microscopía de fuerza atómica) de espirales de crecimiento en la superficie de barita (Pina et al, 2004).

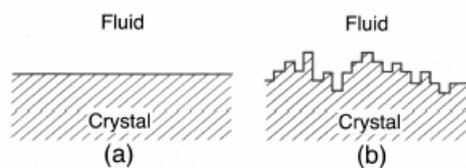
les son imperfectos y que, debido a defectos estructurales, en los puntos en que la línea de una dislocación helicoidal (*screw*) intersecta la superficie de un cristal emergen salientes (*steps*-escalones). Estos salientes son obligados a terminar en el punto de emergencia de la dislocación, formándose espirales (Figura 1.4) cuando avanza el crecimiento. Estas espirales proporcionan escalones de crecimiento y evitan la necesidad de una etapa de nucleación superficial para que tenga lugar el crecimiento (Nancollas, 1979). Aunque la teoría BCF postula la formación y movimiento de *steps* monoatómicos en una superficie perfectamente plana, estas superficies raramente se encuentran en la práctica, ya que la superficie de un cristal en crecimiento contiene generalmente muchas imperfecciones y los *steps* son suficientemente altos para ser visibles al microscopio. Esta teoría, asimismo,

no presta atención a procesos como la adsorción de especies y moléculas en las superficies de los cristales, que posteriormente fueron tratados por autores como von Reich y Kahlweit en 1968 y Davies y Jones en 1949 (citados por Nancollas, 1979).

### 1.3.3. Rugosidad y mecanismo de crecimiento

El modo de incorporación de una unidad de crecimiento en un cristal es diferente dependiendo de la densidad de *kinks* de una interfase. Ésta determina la rugosidad de la superficie (Figura 1.5), de modo que una superficie de alta densidad de *kinks* será esencialmente rugosa (a escala atómica), mientras que superficies con densidad de *steps* y *kinks* baja serán lisas o planas a nivel atómico (Rodríguez-Navarro, 2000).

En los cristales formados en solución la rugosidad aumenta a medida que lo hace la fuerza motriz del sistema (sobresaturación), aunque el tipo predominante de interfase es el liso. En una superficie rugosa, el tipo de crecimiento predominante es el continuo, con integración directa de unidades de crecimiento según el modelo de Chernov, mientras que en una superficie lisa, las unidades de crecimiento se incorporan según dos procesos distintos: crecimiento en espiral a partir del escalón de una dislocación, modelo BCF (a bajos valores de la fuerza motriz o sobresaturación) o nucleación bidimensional, modelo VKS (a valores mayores de la fuerza motriz o sobresaturación) (Sunawaga, 1981).



**Figura 1.5.** Esquema de las situaciones límites en la interfase cristal-solución: (a) interfase lisa, (b) interfase rugosa (Mullin, 1992).

#### 1.3.4. Morfología cristalina

Los cristales de una misma sustancia encontrados en localizaciones muy diversas muestran ciertas formas o conjuntos de formas cristalográficas que son más importantes por su frecuencia o porque suponen la mayoría del área del cristal. La forma de un

cristal, resultado del desarrollo relativo de sus diversas formas cristalográficas, es conocida como *hábito*. El hábito de un cristal no está controlado exclusivamente por la estructura interna del mismo, sino que se puede ver influido por las condiciones externas durante el crecimiento o, incluso, por la presencia de impurezas. Se han desarrollado muchas hipótesis y teorías para explicar la presencia o ausencia de determinadas formas en los cristales de una misma sustancia (Bloss, 1971).

#### a) Morfología estructural

##### - Modelo de Gibbs-Curie-Wulf

Wulf (a partir de las ideas de Gibbs y Curie) demostró que un poliedro cristalino tendría una energía de superficie mínima si las distancias desde un punto en el interior del cristal a las caras son proporcionales a las energías interfaciales. Según este modelo, un cristal adopta la forma según la cual la suma de las energías de las caras es mínima. Tal y como se ha indicado anteriormente, esta morfología es la conocida como *forma de equilibrio* (Rodríguez-Navarro, 2000). Este modelo corroboraba las ideas de Bravais y Friedel, que observaron que las caras de empaquetamiento más denso eran las que tenían más posibilidades de aparecer en un cristal. Dichas caras eran las de índices más sencillos y, por tanto, las de valores de  $\gamma$  más bajos.

Sin embargo, se han encontrado numerosas excepciones a esta hipótesis. Posteriormente, Donnay y Harker (1937) demostraron que la presencia de ejes helicoidales o planos de deslizamiento hacía necesaria una extensión de la regla de Bravais, de forma que el orden según el cual han de clasificarse los planos se modifica considerablemente y así se explican la mayoría de las excepciones a esta regla (Bloss, 1971; Rodríguez-Navarro, 2000).

- *Modelo de Hartmann y Perdock*

Esta teoría supone la existencia de cadenas de enlaces periódicos (PBC) en la estructura cristalina. Las PBC son cadenas ininterrumpidas de enlaces fuertes (formados durante el proceso de cristalización y que liberan una alta cantidad de energía) que unen un átomo y su vecino en la estructura. Si hay una zona importante en el hábito de un cristal, el eje de zona correspondiente es paralelo a una cadena PBC (Bloss, 1971). En 1955, Hartmann y Perdock clasificaron las caras de un cristal en tres tipos (Figura 1.6): caras F, o caras planas, paralelas a dos o más vectores PBC coplanares; caras S, o caras escalonadas, paralelas sólo a un vector PBC y caras K, o caras rugosas, que no son paralelas a ningún vector importante. La velocidad de crecimiento en la dirección perpendicular a una cara será mayor para una cara K y menor para una cara F,

siendo por tanto éstas últimas las que suponen la mayor proporción del área total del cristal, ya que el área de una cara es inversamente proporcional a su velocidad de crecimiento (Bloss, 1971).

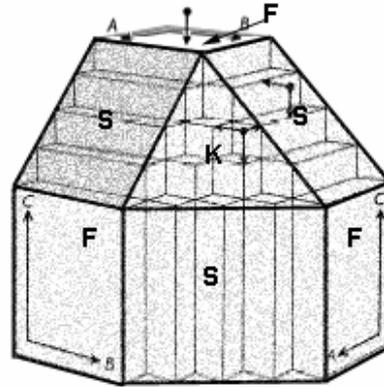
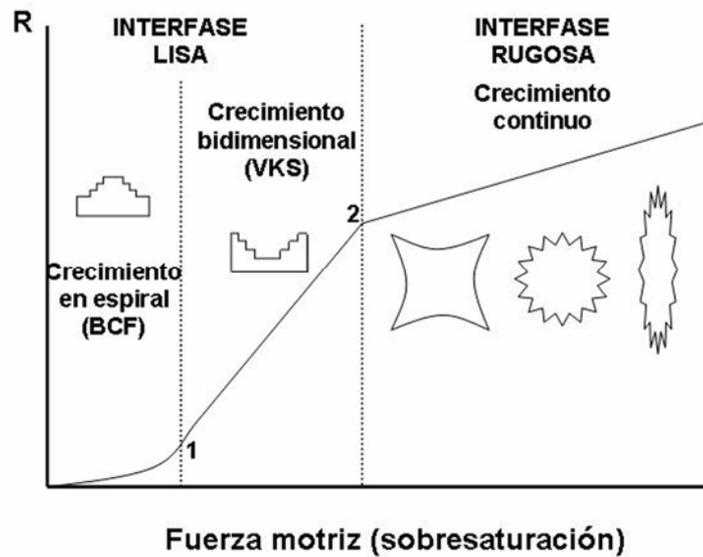


Figura 1.6. Tipos de caras según el modelo de Hartmann y Perdock (tomado de Bloss, 1971).

b) Morfología de crecimiento

La Figura 1.7 representa esquemáticamente los resultados de Sunagawa (1981), que relacionaba la variación de los valores de la tasa de crecimiento de un cristal ( $R$ ), con el valor de la fuerza motriz (sobresaturación), y la morfología que adopta un cristal al crecer (Rodríguez-Navarro, 2000). La velocidad de crecimiento de un cristal, que determina su morfología, está controlada por la rugosidad de la interfase sólido-líquido, así como por la diferencia de potencial químico entre el sólido y el líquido. Como ya se ha expuesto, en el caso de una interfase rugosa, el mecanismo de crecimiento



**Figura 1.7.** Esquema que muestra los cambios en la morfología y tasa de crecimiento ( $R$ ) de un cristal en función de la sobresaturación.

es un mecanismo continuo, mientras que para el caso de una interfase lisa, son posibles dos mecanismos de crecimiento: Burton, Cabrera y Frank (BCF) - a bajos valores de la fuerza motriz- y Volmer, Kossel y Stransky (VKS) - a mayores valores de la fuerza motriz-. Hay ciertos puntos de la Figura 1.7 que son importantes porque en ellos se produce un cambio en el tipo de crecimiento. En el punto 1 tenemos un cambio de crecimiento en espiral (según el modelo BCF), dando lugar a cristales poligonales bien desarrollados, a un crecimiento controlado por el proceso de nucleación de gérmenes secundarios bidimensionales, dando lugar a cristales huecos o esqueletales. En el punto 2 se pasa de

un crecimiento según el modelo VKS a un crecimiento según un mecanismo continuo, que origina morfologías dendríticas, esferulíticas o de contorno parabólico (Sunagawa, 1981).

c) Morfología obtenida mediante simulación por ordenador

El uso de la modelización y simulación por ordenador para abordar problemas de investigación tomó especial relevancia a partir de 1990. Comenzó con la combinación de gráficos por ordenador y métodos computacionales para investigar la interacción entre medicamentos y estructuras de proteínas, y a medida que mejoró el software y hardware disponible se diver-

sificó para tratar problemas más generales de materiales orgánicos e inorgánicos. Hoy la simulación por ordenador ha madurado hasta tal punto que científicos de todas las disciplinas la utilizan como herramienta para resolver problemas prácticos que plantea la industria, especialmente aquellos relacionados con el comportamiento de superficies e interfases (Warde, 2004).

El estudio de la cristalización es un campo relativamente nuevo para la química computacional. La simulación es empleada para investigar mecanismos de crecimiento y morfología cristalina, así como para estudiar los efectos en éstos de aditivos, impurezas y disolventes mediante modelos matemáticos que incluyen soluciones numéricas y modelizaciones por ordenador, con aplicaciones en el control del tamaño y forma del cristal e inhibición de fases cristalinas indeseadas (Warde, 2004). Con estas simulaciones se trata de explicar los resultados experimentales, y, en particular, en el campo del estudio de la morfología cristalina, permiten predecir el hábito de un mineral y estudiar las posibles modificaciones del mismo en presencia de impurezas, aspecto clave en esta tesis.

Los modelos tridimensionales de sólidos cristalinos construidos a partir de las coordenadas de los átomos que forman parte de la celdilla unidad junto con la simetría de la misma son el punto de partida para simular la morfología de un cristal y/o situar

moléculas de aditivos o disolventes en la superficie del mismo y estudiar su unión o simular su movimiento, proporcionando información valiosa acerca de su difusión superficial, adsorción y estabilidad. Para ello, se emplean cálculos energéticos basados en la mecánica molecular (más simples que los basados en la mecánica cuántica) que utiliza campos de fuerzas. Los *campos de fuerzas* son conjuntos de ecuaciones que definen como varía la energía potencial de la molécula con las posiciones de los átomos que la componen. Requieren la utilización de parámetros tales como constantes de fuerzas y longitudes de enlace. Estos métodos son adecuados para simular sistemas no reactivos, y aproximan la energía de un sistema mediante la suma de una serie de funciones empíricas que representan componentes de la energía total como estiramiento, doblamiento o torsión de enlaces (Figura 1.8). Las energías de estiramiento y doblamiento están basadas en la ley de Hooke, y la de torsión se modela utilizando una función periódica simple. La energía de no-unión ( $E_{\text{no-unión}}$ ) se aplica a los átomos distantes más de 3 enlaces covalentes, y usualmente se describe mediante un potencial electrostático (Coulomb) más uno de van der Waals (o Lennard-Jones). La forma típica de los campos de fuerzas es la indicada en las ecuaciones (1.1) a (1.3):

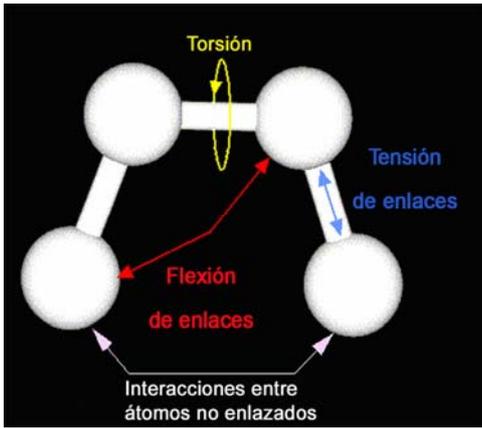


Figura 1.8. Energías consideradas en los campos de fuerzas (modificado de <http://cmm.cit.nih.gov/modeling/>).

$$E(R) = E(\text{tensión}) + E(\text{flexión}) + E(\text{torsión}) + E(\text{no enlace}) \quad (1.1)$$

$$E(R) = \sum_{\text{uniones}} \frac{k_{bi}}{2} (d_i - d_{i,0})^2 + \sum_{\text{angulos}} \frac{k_{\theta}}{2} (\theta_i - \theta_{i,0})^2 + \sum_{\text{torsiones}} \frac{V_n}{2} (1 + \cos(n\omega - \gamma)) + E_{\text{no-union}} \quad (1.2)$$

$$E_{\text{no-union}} = \sum_i \sum_j \left[ \left( \frac{B_{i,j}}{r_{i,j}^{12}} \right) - \left( \frac{A_{i,j}}{r_{i,j}^6} \right) \right] + \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j}{r_{i,j}} \quad (1.3)$$

donde

$k_b$  = parámetro característico de cada par de átomos enlazado que indica la rigidez (en cuanto al doblamiento) del enlace;

$d$  = longitud de enlace;

$d_0$  = longitud de enlace de equilibrio;

$k_{\theta}$  = parámetro característico de cada par de átomos enlazado que in-

dica la rigidez (en cuanto al enlace);

$\theta$  = ángulo de enlace;

$\theta_0$  = ángulo de equilibrio de enlace;

$V_n$  = amplitud;

$\omega$  = ángulo de torsión;

$\gamma$  = desfase;

$A, B$  = parámetros que controlan la profundidad y posición (distancia entre átomos) del pozo de energía potencial para un par de átomos dado;

$r$  = distancia entre átomos no enlazados;

$q$  = carga de los átomos no enlazados.

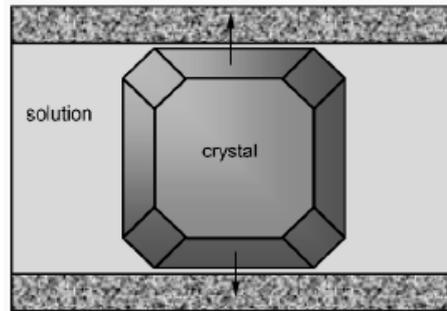
Programas como MSI Cerius<sup>2</sup> permiten simular la morfología de un cristal utilizando estos campos de fuerzas y los distintos tipos de algoritmos y modelos existentes. Antes de un cálculo de este tipo, es muy importante seleccionar correctamente la expresión energética y verificar que es capaz de describir la geometría del cristal así como la configuración de los iones o moléculas que lo forman.

### 1.3.5. Cristalización en medios porosos

Como ya se ha señalado anteriormente, el proceso de cristalización de sales en poros y grietas de la piedra es citado como la principal causa del daño ocasionado por sales a materiales porosos. Las rocas ornamentales contienen mínimas cantidades de sales solubles intrínsecamente, pero cuando el agua accede al seno poroso de una roca puede contener disueltas diferen-

tes especies salinas o bien originarse como producto de la alteración química de constituyentes de la misma piedra o de materiales situados en su proximidad (morteros) (Sebastián y Rodríguez-Navarro, 1994). Si existe un aporte de humedad, las sales fluyen en solución por capilaridad a través del complejo sistema poroso del material hacia la superficie de la piedra. Una vez en el seno del material poroso, hay distintas causas que pueden provocar entonces la cristalización de las sales disueltas como, por ejemplo, la bajada de temperatura durante la noche (en sales cuya solubilidad disminuye con la temperatura - Thaulow y Sahu, 2004-) y más frecuentemente, la evaporación del agua en que van disueltas (Coussy, 2006). Cuando esto ocurre, las sales más solubles dan lugar a un gran volumen de precipitado (Goudie et al, 1997) y cuantiosos daños. Varios mecanismos y los correspondientes modelos teóricos han sido propuestos para explicar el daño que provocan sales solubles como cloruros, sulfatos o nitratos en materiales ornamentales porosos. Entre los mecanismos propuestos, están la generación de presión de cristalización, presión de hidratación, expansión térmica, presión osmótica y ataque químico (Rodríguez-Navarro y Doehne, 1999a). Excepto la presión de hidratación, que no parece ser un fenómeno real (simplemente es la presión debida a la cristalización de una fase hidratada tras la disolución de

una anhidra - Rodríguez-Navarro et al, 2000a; Flatt, 2002; Thaulow y Sahu, 2004), el resto de los mecanismos contribuyen en mayor o menor grado al proceso de deterioro. De cualquier forma, la presión de cristalización parece ser el más relevante (Rodríguez-Navarro et al, 2000a; Scherer, 1999; Flatt, 2002; Scherer, 2004; Steiger 2005a,b; Coussy, 2006).



**Figura 1.9.** Ilustración de un cristal confinado entre las paredes de un poro (Scherer, 2000).

La presión ejercida por un cristal cuando éste crece en un espacio finito (un poro, Figura 1.9) puede superar fácilmente la tensión de ruptura 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; La Iglesia et al, 1997). Los cálculos realizados por distintos autores (Winkler y Singer, 1972) de la presión de cristalización de muchas sales comunes (cloruros, sulfatos y nitratos) muestran que todas pueden causar daño incluso al más

fuerte de los materiales. De hecho, los valores calculados de presión de cristalización son varios órdenes de magnitud mayores que los módulos de ruptura de los materiales de construcción más comunes. El daño a las piedras porosas se origina como consecuencia de repetidos ciclos de cristalización/disolución de sales solubles dentro de la matriz porosa de la piedra (Coussy, 2006). Estos procesos alteran tanto la porosidad como la distribución de tamaño de poros de la piedra, cambiando también sus propiedades mecánicas (esfuerzo de compresión, resistencia a la indentación, microdureza) - Dei et al, 1999-.

Aunque sales como el sulfato sódico fueron usadas a principios del siglo XIX para ensayar la durabilidad de las piedras frente a la formación de hielo (de Thury, 1828 citado por Scherer, 2000), las primeras evidencias experimentales de que el crecimiento de cristales puede ejercer presión no se obtuvieron hasta que transcurrieron más de 150 años (Steiger, 2005a). Rijniers et al (2005) demostraron recientemente usando NMR (Resonancia Magnética Nuclear) que las sales pueden ejercer presión cuando cristalizan dentro de poros. Varios autores han propuesto modelos y ecuaciones que permiten la estimación de la presión de cristalización ejercida por un cristal cuando éste crece dentro de un poro (Benavente et al, 1999; Scherrer, 1999; Steiger, 2005a,b; Coussy, 2006). Tradicionalmente han existido dos aproximacio-

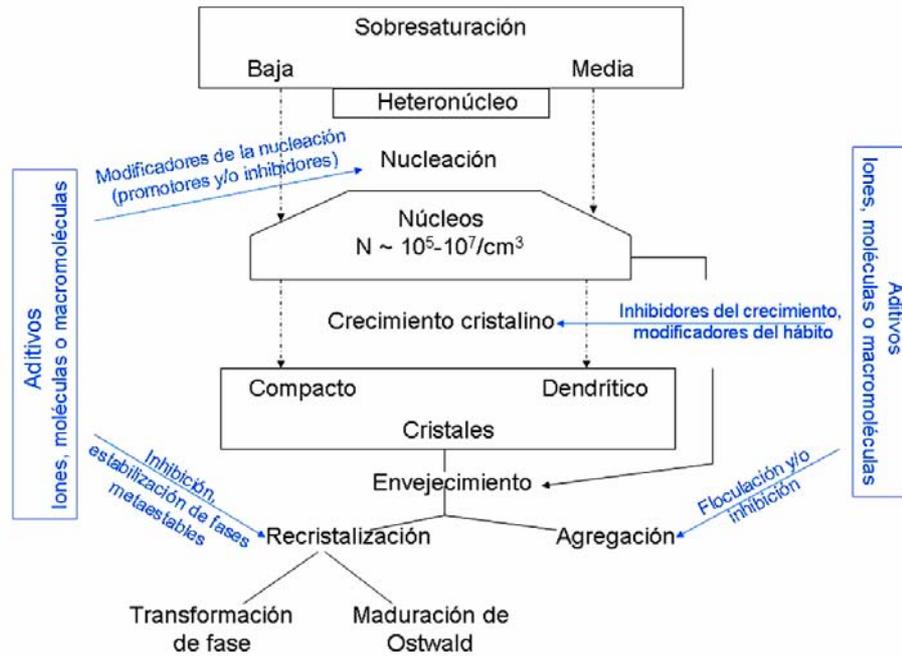
nes diferentes. Primero, Correns en 1949 relacionó la presión de cristalización con el grado de sobresaturación de una solución. Weyl en 1959 desarrolló un modelo más general para explicar el daño por sales, que consideraba la ecuación de Correns como un caso especial. Propuso que el crecimiento de una cara de un cristal confinado requiere la presencia de una película de solución sobresaturada entre dicha cara y su constricción (es decir, la pared del poro). La llamada *fuerza de cristalización* es consecuencia de la deposición de material en la superficie del cristal en crecimiento, en la interfase cristal-pared del poro. Posteriormente se desarrollaron modificaciones de la ecuación de Correns, como por ejemplo las proporcionadas por Xie y Beaudoin (1992), Benavente et al (1999) y Scherer (1999). Por otra parte, Everett (1961) relacionó la presión de cristalización con las propiedades geométricas de la interfase entre el cristal y la solución. Wellman y Wilson (1968), siguiendo el trabajo de Everett (1961), desarrollaron un modelo termodinámico para calcular la presión de cristalización de una sal, según el cual la cristalización tiene lugar en primer lugar en los poros mayores, aportándose solución desde los capilares más pequeños. Recientemente, Scherer (2004), Steiger (2005a,b) y Coussy (2006) derivaron por separado ecuaciones para el cálculo de la presión de cristalización considerando tanto el grado de sobresaturación co-

mo el efecto de la curvatura de la interfase cristal-solución. El daño debido a la presión ejercida por una sal cuando cristaliza parece ser, por tanto, función tanto de la sobresaturación de la solución como del lugar (tipo de poros) donde la sal cristaliza dentro del material poroso. Estos factores están relacionados con la velocidad de evaporación del solvente, que a su vez viene determinada por las propiedades físicas de la solución (tensión superficial y presión de vapor), condiciones ambientales y características del sistema poroso del material pétreo. La combinación de estos factores determina si la cristalización de las sales tendrá lugar como subeflorescencias o como eflorescencias, más llamativas pero mucho menos dañinas que las primeras, que pueden conducir a la completa disgregación y deterioro de la piedra. Sin embargo, y a pesar de todos los trabajos realizados hasta ahora, los procesos y mecanismos por los que tiene lugar el daño por sales son poco conocidos. De hecho, todos los modelos anteriormente expuestos (aparentemente bien aceptados por la comunidad científica) no explican muchos fenómenos observados. Por ejemplo, todavía no ha sido explicado de forma concluyente porque unas sales son más dañinas que otras, aunque hay evidencias experimentales de que, bajo las mismas condiciones experimentales (sustrato, condiciones ambientales, concentración de sales inicial), algunas sales son extremada-

mente dañinas (sulfatos sódico y magnésico) mientras que otros no (por ejemplo, cloruro sódico) (Goudie et al, 1997; Rodríguez-Navarro y Doehne, 1999a). Asimismo, hay poco acuerdo en cuanto a la importancia relativa de cada uno de los diferentes parámetros que contribuyen al deterioro por sales (propiedades del material pétreo, condiciones ambientales y propiedades de la solución salina). Tal desconocimiento, en gran medida ha ocasionado una merma en el desarrollo de tratamientos de conservación que atajen de raíz el problema de la alteración por cristalización de sales, es decir, actuando sobre las causas y no sobre los efectos de este fenómeno de alteración. Este último es un aspecto clave que se tratará en este trabajo de investigación.

#### 1.4. INHIBIDORES DE CRISTALIZACIÓN

Cualquier sustancia extraña distinta de un compuesto que cristaliza es considerada como una *impureza*. Diferentes términos, como aditivo, inhibidor o veneno, se usan en la bibliografía para denominar a las impurezas distintas del disolvente. Independientemente de la concentración, se denomina *aditivo* a una sustancia que es añadida a una disolución deliberadamente (Sangwal, 1996). La inhibición de la cristalización de sales mediante el uso de aditivos es conocida desde hace tiempo. Recientemente, el uso de aditivos para el control de procesos de cristalización



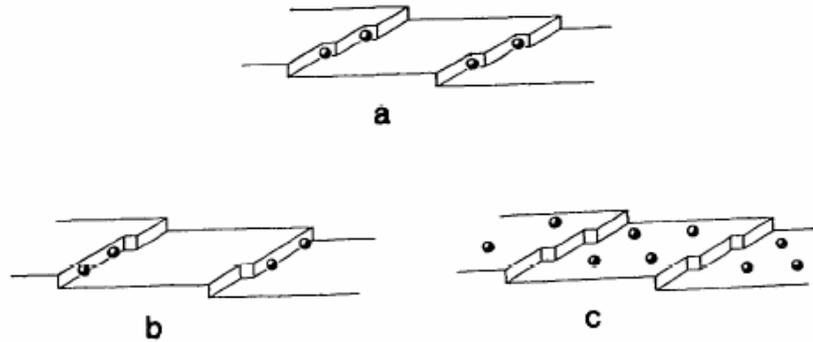
**Figura 1.10.** Esquema que muestra los posibles efectos de los aditivos en la precipitación de sales iniciada mediante nucleación heterogénea (modificado de Van Rosmalen, 1983).

ha adquirido gran interés, ya que tienen aplicación en una gran variedad de campos y procesos industriales: prevención de la obturación de conducciones en la obtención de petróleo y gas (Black et al, 1991; Bosbach et al, 2002), calderas industriales, intercambiadores de calor, electrodomésticos, tuberías de agua (Chakraborty et al, 1994; Zafiropoulou et al, 2000; Garcia et al, 2001) minería y procesamiento de minerales (He et al, 1999), y plantas desalinizadoras (Chakraborty et al, 1994; Butt et al, 1995; Atamanenko et al, 2000). Han sido empleados con éxito en el control de la cristalización de etringita (Coveney et al, 1998), sili-

catos de calcio hidratados (Bishop et al, 2003), pirita (Harmandas et al, 1998), hidroxiapatito (Zieba et al, 1996) y carbonato cálcico (Jonasson et al, 1996; He et al, 1999; Guo y Severtson, 2004; Kan et al, 2005). Estos aditivos son también utilizados para retrasar el fraguado del cemento (Giu et al, 1995) y enlucidos de yeso (Badens et al, 1999).

#### 1.4.1. Efectos de impurezas en el crecimiento cristalino

Los aditivos pueden influir fuertemente en las principales etapas de la cristalización y envejecimiento cristalino



**Figura 1.11.** Ilustración de los diferentes sitios en los que se pueden adsorber las impurezas en la cara de un cristal: adsorción en (a) *kinks*, (b) *steps* y (c) *terraces* (Davey y Mullin, 1974).

(*Ostwald ripening*): nucleación, crecimiento, agregación y transformación de fases (ver Figura 1.10). Las consecuencias de tales efectos pueden ser una o varias de las siguientes: cambios en el número y distribución de tamaño de los cristales, modificación de la morfología de los cristales y cambio en el tipo de fase que precipita (Füredi-Milhofer y Sarig, 1996). En concreto, ciertas moléculas o iones tienen la capacidad de inhibir y/o promover el crecimiento de cristales, dependiendo de su concentración y naturaleza. Las concentraciones en las que se emplean (típicamente ppm) están generalmente muy por debajo de los niveles requeridos para “secuestrar” los cationes metálicos que forman parte de las fases cristalinas, aunque generalmente los aditivos son buenos agentes complejantes (especialmente los polielectrolitos). El efecto *inhibidor* es atribuido al bloqueo de *steps* o envenenamiento de sitios activos en la superficie cristalina (*kinks*). El desplazamiento de los *steps*

es detenido sólo si un par de moléculas adsorbidas están separadas por una distancia menor del diámetro del núcleo crítico, lo cual requiere un alto grado de cobertura de la superficie del cristal para inhibir el crecimiento. En este caso, el tamaño de la molécula de inhibidor es un parámetro importante. Sin embargo, cuando la adsorción tiene lugar en un sitio activo (*kink*) de la superficie, se necesita un menor grado de cobertura de la superficie - Nancollas, 1984 - (Figura 1.11). Las moléculas de 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 de los cristales (Nancollas, 1984). La velocidad de crecimiento de las caras sobre las que el inhibidor se adsorbe se reduce, lo que provoca un sobredesarrollo de las mismas que cambia la forma del cristal. El efecto *promotor* de la cristaliza-

ción está relacionado con la nucleación heterogénea bidimensional. Hay otro tipo de inhibidores de la cristalización que provocan un cambio en la fase sólida formada. Estos inhibidores son incorporados en las superficies del cristal, introduciendo esfuerzos en la estructura que influyen considerablemente en la solubilidad aparente de las fases en desarrollo.

Para que exista una interacción efectiva entre los aditivos y las sales, se requiere que exista una concordancia dimensional en las distancias entre grupos funcionales del aditivo y las distancias intercatiónicas o interaniónicas en al menos una de las caras del cristal (Füredi-Milhofer y Sarig, 1996) o, si la fase cristalina es hidratada, en las distancias entre moléculas de agua de hidratación. La adsorción de moléculas de inhibidor en las superficies cristalinas ha sido interpretada con éxito en numerosos casos en términos de la isoterma de adsorción de Langmuir. Sin embargo, existen bastantes evidencias de desviaciones de este comportamiento, especialmente a altas concentraciones de adsorbato (formación de multicapas) (Nancollas, 1984).

#### 1.4.2. Tipos de inhibidores de la cristalización

Ejemplos de inhibidores de cristalización de uso tecnológico e industrial son:

- *Fosfatos y polifosfatos*. Fueron los primeros en ser utilizados, y funcio-

nan también como agentes complejantes a altas concentraciones. Tienen las desventajas de hidrolizarse en agua, especialmente a altas temperaturas y bajos pH, y de influir negativamente en el medio ambiente (van Rosmalen, 1983; House, 1987; Amjad, 1991; Butt et al, 1995).

- *Derivados del ácido fosfónico*. Son los más conocidos y ampliamente usados industrialmente. Pueden llegar incluso a aumentar varios cientos de veces los niveles de sobresaturación de sales de calcio poco solubles. Son compuestos térmicamente estables y no se hidrolizan en agua a ningún pH, incluso a alta temperatura. También existen compuestos *mixtos* con grupos carboxílicos y fosfónicos o amino y fosfónicos. A concentraciones iguales y por encima de la estequiométrica, son eficaces secuestradores de iones metálicos, dependiendo del pH. En cantidades traza, sin embargo, funcionan como inhibidores, dependiendo de la fase cristalina (Ralston, 1972; van Rosmalen, 1983; Jonasson et al, 1996; Klepetsanis y Koutsoukos, 1998; He et al, 1999; Jones et al, 2002).

- *Polielectrolitos*. Junto con los fosfonatos, son los inhibidores más ampliamente usados. Los más comunes son los poliacrilatos, polimetacrilatos, poliacrilamidas, polimaleatos, así como copolímeros de éstos. Los pesos moleculares a los que son más efectivos están comprendidos entre 5000 y 10000 D. Su estabilidad térmica e hidrolítica es normalmente muy bue-

na (Oza y Safre, 1976; van Rosmalen, 1983; Amjad, 1991; Amjad, 1993; Oner et al, 1998).

- *Derivados de ácidos carboxílicos*. Se han utilizado con éxito como inhibidores de la cristalización de calcita y fluorita. Su principal ventaja radica en que no contienen P o N, con lo cual su uso para el control de la cristalización de fases cristalinas no implica introducir una carga nutriente para microorganismos que los haría en ocasiones no adecuados para su uso comercial (Tadros y Mayes, 1973; Amjad, 1993; Bosbach y Hochella, 1996; Amjad, 1997; Badens et al, 1999; Reddy y Hoch, 2001).

- *Ferrocianuros*. Han resultado especialmente efectivos en el control de la cristalización de cloruros, en concreto cloruros sódico y potásico (Glasner y Zidon, 1974; Rodríguez-Navarro et al, 2002; Selwitz y Doehne, 2002).

#### **1.4.3. Aplicación de inhibidores de la cristalización a la conservación del material pétreo ornamental**

Como se ha señalado, el uso de aditivos que modifican el proceso de cristalización de sales ha sido propuesto recientemente como nuevo método para evitar o minimizar el deterioro por sales de rocas ornamentales de edificios históricos y esculturas (Rodríguez-Navarro et al, 2000b; Selwitz y Doehne, 2002; Rodríguez-Navarro et al, 2002). 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). Largos tiempos de inducción 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, 2005). 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, 2005).

### **1.5. OBJETIVOS**

En la presente tesis son tres los objetivos propuestos:

- Elucidar las causas y mecanismos físico-químicos de alteración por sales solubles que afectan a rocas ornamentales, tanto in situ (edificios históricos), como en laboratorio.

- Profundizar en el conocimiento de la interacción entre aditivos orgánicos y la materia cristalina, así como proporcionar un modelo para la misma. Para ello se han desarrollado una serie de experimentos de cristalización, tanto macro como microscópicos, en ausen-

cia y presencia de aditivos, con el objetivo de establecer comparaciones que permitan esclarecer los mecanismos que gobiernan la interacción entre distintas sales y una serie de aditivos orgánicos.

- Basándonos en los resultados de laboratorio y en la caracterización de los problemas de sales que afectan al Monasterio de San Jerónimo (Granada), proponer un tratamiento basado en el uso de inhibidores de cristalización que permita reducir los daños a materiales porosos pétreos debido a la cristalización de sales.

En consonancia con lo expuesto, este trabajo de investigación se articula en tres grandes bloques:

- caracterización de los problemas de sales en casos prácticos (monumentos).

- estudio de laboratorio y con modelización molecular de la interacción aditivos-sales, así como de la interacción entre las soluciones salinas, aditivos orgánicos y el sustrato (calcareníta).

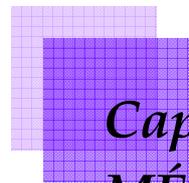
- aplicación in situ de los inhibidores de cristalización.

El estudio de los problemas de sales que afectan a edificios de interés histórico se centró en el Monasterio de San Jerónimo de Granada, ya que es ampliamente conocido el importante grado de deterioro que presenta, fundamentalmente relacionado con problemas de cristalización de sales (Car-

dell, 1998). Un estudio previo del monumento y sus problemas de deterioro (Cardell, 1998) reveló que cloruros (NaCl), sulfatos ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ) y nitratos ( $\text{NaNO}_3$  y  $\text{KNO}_3$ ) aparecían de forma masiva sobre y dentro de los muros interiores de la Iglesia del Monasterio. Nuestro estudio confirmó, como veremos posteriormente, que dichas sales solubles, especialmente el  $\text{MgSO}_4$  y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , aparecen profusamente en el monumento, y por ello fueron seleccionadas para el estudio detallado en laboratorio de la efectividad del tipo de tratamiento que se propone. Asimismo, además de en el Monasterio de San Jerónimo, en otros edificios estudiados, como la Iglesia del Sagrario, en el complejo catedralicio de Granada, aparecieron también nitratos, en particular el nitrato sódico, por lo que se decidió incluir también esta sal en el conjunto estudiado. Previamente, y tras una profunda revisión de la bibliografía existente sobre inhibidores de la cristalización, se seleccionaron una serie de aditivos de uso tecnológico e industrial para ser ensayada su efectividad como inhibidores / promotores de la cristalización de las sales seleccionadas, en laboratorio y en el monumento. Antes de realizar cualquier tipo de ensayo de laboratorio, es preciso abordar el estudio de las sales que aparecen en el monumento así como de las condiciones medioambientales en que crecen, ya que ambos factores condicionan, en cierto modo, las pautas a seguir durante los ensayos

de cristalización. A su vez, y con el objeto de intentar establecer el origen de las sales en los materiales constructivos y ornamentales del edificio, es necesaria una detallada caracterización química, mineralógica, mecánica e hídrica de los materiales afectados por las sales. Gran parte de los edificios monumentales post-islámicos de Granada (y entre ellos el Monasterio de

San Jerónimo) están contruidos con biocalcarenita, localmente denominada "piedra franca" (Cardell, 1998) y, por tanto, este será el material seleccionado para su caracterización y para la realización de experimentos de cristalización, como veremos a continuación.



*Capítulo 2. MATERIALES Y  
MÉTODOS*



## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

Muchas de las técnicas de estudio empleadas en esta investigación han sido comunes tanto a los ensayos de cristalización como al estudio del material soporte y de las sales presentes en el monumento. Por ello se ha optado por describir conjuntamente dichas técnicas, haciendo las especificaciones necesarias en cada caso particular en cuanto al modo de utilización y accesorios empleados, previamente al desarrollo del estudio de los casos prácticos y del estudio experimental de la interacción entre aditivos orgánicos y la materia cristalina. En este apartado, además, se hará una descripción detallada del material pétreo, calcarenita, seleccionado para los ensayos de cristalización de sales macroscópicos. Asimismo, también se recoge dentro de este apartado una descripción de los inhibidores utilizados en los ensayos de cristalización.

### 2.1. INHIBIDORES DE CRISTALIZACIÓN

La Tabla 2.1 recoge los distintos inhibidores utilizados en los experimentos de cristalización indicando se fabricante, fórmula química, pureza y las sales en las que fueron ensayados.

### 2.2. MATERIALES PÉTREOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Como material de estudio fue seleccionada una caliza biomicrítica (calcarenita), extraída de la cantera de Santa Pudía (a unos 15 km SW de Granada). Este material es de color amarillo claro, bastante poroso y fácil de extraer y labrar, por lo que ha sido ampliamente utilizada en el patrimonio arquitectónico andaluz. Este material es mayoritario en el monumento seleccionado para el estudio de los problemas de sales y para la aplicación del tratamiento basado en el uso de inhibidores de la cristalización (Monasterio de San Jerónimo) y presenta importantes problemas debidos a la cristalización de sales.

#### 2.2.1. Introducción

La caracterización del material pétreo seleccionado consistió en el estudio y recopilación de las distintas propiedades del mismo desde dos puntos de vista:

a) *Caracterización mineralógica y petrográfica*, utilizando difracción de rayos X, microscopía petrográfica y microscopía electrónica de barrido. La fracción arcilla fue separada e identificada mediante difracción de rayos X.

**Tabla 2.1.** Inhibidores de la cristalización utilizados en los ensayos de cristalización.

Inhibidor	Peso Molecular	Fórmula Química	Fuente	Pureza	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>	NaNO <sub>3</sub>
<i>Fosfonatos</i>							
ATMP	299.05	C <sub>3</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>9</sub> P <sub>3</sub>	Fluka	≥ 97 %	X	X	X
HEDP	206.03	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> P <sub>2</sub>	Fluka	≥ 97 %	X	X	X
DTPMP	573.20	C <sub>9</sub> H <sub>28</sub> N <sub>3</sub> O <sub>15</sub> P <sub>5</sub>	Fluka	Líquido	X	X	X
<i>Poliacrilatos</i>							
PA 2100 MW	2100	(C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	Sigma-Aldrich	≥ 97 %	X	X	X
<i>Derivados de ácidos carboxílicos</i>							
Ácido cítrico	192.20	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	Sigma-Aldrich	≥ 99.5 %	X	X	X
Aspartato sódico	173.11	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> NNaO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O	Fluka	≥ 99 %	X	X	X
Oleato sódico	304.45	C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> NaO <sub>2</sub>	Riedel-de Haën	≥ 82 %			X
<i>Mixtos</i>							
PBTC-Na <sub>4</sub>	358.06	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> Na <sub>4</sub> O <sub>7</sub> P	Sigma-Aldrich	≥ 85 %		X	X

b) *Caracterización petrofísica y mecánica.* Se realizó un análisis de porosidad y distribución de tamaño de poros. Los macroporos fueron estudiados y cuantificados mediante análisis digital de imágenes de microfotografías de luz polarizada de láminas delgadas, mientras que la porosidad total y la distribución de tamaño de poros fue determinada utilizando porosimetría de inyección de mercurio; además, se obtuvieron isothermas de adsorción de nitrógeno, que dan información precisa sobre el área superficial total de la piedra y el volumen de meso y microporos. La distribución de tamaño de mesoporos se calculó usando el método BJH. En el ámbito del Proyecto Europeo "SALT-CONTROL" hubo la posibilidad de efectuar análisis de detalle (complementarios) del sistema poroso mediante tomografía de rayos X y resonancia magnética nuclear, que fueron efectuados por el personal del Departamento de Geología y Ciencias de la Tierra, de la Universidad de Gante (Bélgica), y de la Universidad Técnica de Eindhoven (Holanda), respectivamente.

Asimismo, el estudio del material pétreo se completó con datos sobre las propiedades mecánicas (resistencia a la compresión, a la tensión, etc.), caracterización del color y propiedades hídricas (absorción de agua, desorción, succión capilar y saturación), recogidos en un estudio previo de Rodríguez-Navarro (1994). También

aparece en esta tesis una completa caracterización química de la calcarenita estudiada, realizada utilizando técnicas como fluorescencia de rayos X y absorción atómica, datos publicados en el estudio de Rodríguez-Navarro (1994).

### 2.2.2. Metodología

#### - Difracción de rayos X (XRD)

Las muestras fueron molidas en un mortero de ágata y el polvo resultante, con un tamaño inferior a  $40 \mu\text{m}$  se estudió utilizando un difractor Philips PW-1710 con rendija automática (Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada). Los parámetros utilizados fueron: radiación  $\text{Cu } K_{\alpha}$  ( $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$ ), rango de barrido de  $2$  a  $80^{\circ} 2\theta$ , pasos de  $0.028^{\circ} 2\theta$ , y velocidad del goniómetro de  $0.01^{\circ} 2\theta \text{ s}^{-1}$ . La fracción arcilla ( $\varnothing < 2 \mu\text{m}$ ) fue separada mediante sedimentación en agua. A continuación, se prepararon agregados orientados de dicha fracción y, una vez secos, fueron estudiados mediante XRD (área barrida de  $2$  a  $30^{\circ} 2\theta$ ) tras su tratamiento con ES, DMSO y calentamiento a  $550^{\circ}\text{C}$  durante 1 hora.

#### - Microscopía óptica de luz polarizada (OM)

El estudio de las propiedades ópticas de los minerales es uno de los métodos de reconocimiento más utilizados y versátiles. En el campo de la conservación del Patrimonio Histórico, la microscopía óptica de luz pola-

rizada es una técnica fundamental tanto para la caracterización de los materiales constitutivos de los monumentos como para la evaluación de su grado de deterioro. Mediante microscopía óptica de luz transmitida se ha realizado el estudio petrográfico y mineralógico del material seleccionado, la calcarenita de Santa Pudia. Asimismo, con las imágenes obtenidas, se realizó el estudio de su sistema poroso mediante Análisis Digital de Imagen (ver párrafos sucesivos). Para el estudio con esta técnica se prepararon láminas delgadas del material. Se ha utilizado un microscopio petrográfico de luz transmitida y luz reflejada Carl Zeiss modelo Jenapol U, perteneciente al Departamento de Mineralogía y Petrología de la Universidad de Granada.

- *Análisis digital de imágenes (DIA)*

Se llevó a cabo sobre láminas delgadas usando imágenes de las mismas obtenidas con microscopía óptica de luz polarizada (OM). Las imágenes digitales fueron binarizadas, transformando los poros en negro y los granos minerales en blanco. Se usó el programa Scion para cuantificar el área total ocupada por los poros, lo que permitió estimar la porosidad total de la piedra y la distribución de tamaños de poros. Para obtener resultados representativos, se realizó esta medida sobre distintas imágenes a distintas magnificaciones.

- *Microscopía electrónica de barrido (SEM)*

La microscopía electrónica de barrido es una técnica ampliamente utilizada para caracterizar los materiales constructivos y ornamentales de los monumentos así como los productos y agentes causantes de su alteración, como por ejemplo, las sales presentes en distintos materiales (con la limitación que conlleva para el estudio de fases hidratadas, como veremos más adelante) (ver los trabajos de Doehne, 1994 y Rodríguez Navarro et al, 1996). El equipo utilizado ha sido un Philips Quanta 400 del Centro Andaluz de Medio Ambiente (CEAMA, Universidad de Granada-Junta de Andalucía), que permitió no sólo la caracterización tanto morfológica como estructural sino también el análisis químico mediante EDX (dispersión de energía de los rayos X), del material calcarenítico.

- *Porosimetría de inyección de mercurio (MIP)*

El principio físico de la porosimetría de inyección de mercurio se basa en que, debido a su elevada tensión superficial, el mercurio es un líquido que no moja (ángulo de contacto  $> 90^\circ$ ) y, por tanto, para que penetre en la región capilar de un sólido debe ejercerse una determinada presión. A mayores presiones el mercurio se introduce en poros cada vez más pequeños.

Para los análisis de porosimetría de mercurio, se cortaron muestras de 2 cm<sup>3</sup> de volumen, secadas en horno a

110 °C durante 24 h y analizadas utilizando un equipo Micromeritics Autopore 2500 MIP (Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada).

- *Adsorción de N<sub>2</sub>*

Se obtuvieron isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C utilizando un equipo Micromeritics TRISTAR 3000 (Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada) funcionando en condiciones de adsorción continua. Antes de la medida, las muestras de calcarenita fueron calentadas a 200 °C durante 2 horas y desgasificadas a 10<sup>-3</sup> Torr utilizando un equipo Micromeritics Flowprep (Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada). El área superficial específica de la muestra fue determinada utilizando la linealización BET (Brunauer et al, 1938). El volumen total de poros y de microporos fue calculado usando el método t-plot (Gregg y Sing, 1982; Adamson y Gast, 1997). La distribución de tamaños de mesoporos fue calculada usando el método BJH (Barret et al, 1951).

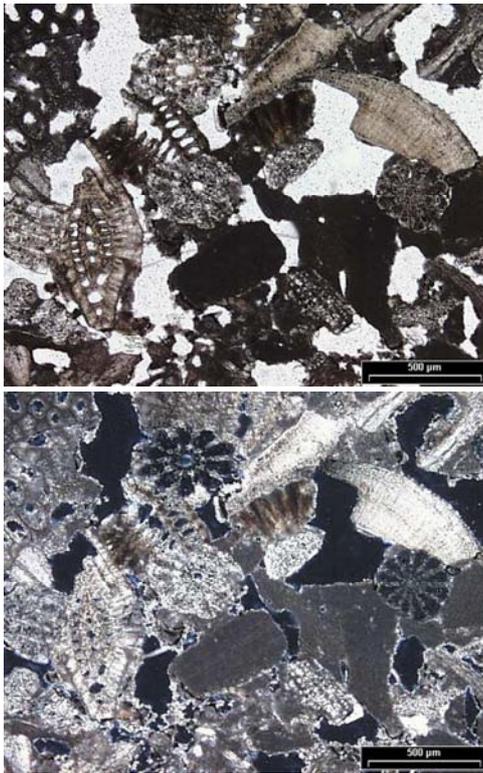
- *Tomografía de rayos X (CT)*

La tomografía de rayos X es una de las pocas técnicas no destructivas que proporcionan información analítica del interior de objetos opacos. Los análisis mediante esta técnica fueron realizados por el equipo del profesor Patric Jacobs utilizando un sistema Skyscan 1072, perteneciente al Departamento de Geología y Ciencias de la Tierra, de la Universidad de Gante

(Bélgica), dotado de un haz cónico de rayos X. Se trabajó con 80 kV de voltaje de aceleración, y pasos de 0.45° de rotación entre posiciones de exposición sucesivas, con una media de cuatro radiografías para cada posición. Esta técnica permite la reconstrucción de una serie de secciones transversales paralelas entre sí y perpendiculares al eje de rotación dentro del escáner, que muestran patrones de distribución de materiales con distintos valores de atenuación de los rayos X, que vienen dados por su diferente densidad y composición. Todas las muestras fueron escaneadas con un material de referencia de relevancia (silicio puro) para permitir comparaciones de los valores de grises entre las reconstrucciones pertenecientes a distintos barridos. Mediante esta técnica se estudió tanto el material de partida (calcarenita) como los patrones de distribución de sales dentro del mismo obtenidos tras los ensayos de cristalización en piedra.

- *Resonancia magnética nuclear (NMR)*

Los análisis de resonancia magnética nuclear fueron realizados en la Universidad Técnica de Eindhoven (Holanda) por el equipo del Dr. Leo Pel, usando un aparato diseñado especialmente para las medidas en materiales porosos. Éste contiene un electroimán de núcleo de hierro convencional que genera un campo magnético de 0.7 T, lo que corresponde a una frecuencia de resonancia para el hi-



**Figura 2.1.** Microfotografías ópticas de luz polarizada de láminas delgadas de la calcarenita de Santa Pudia (arriba: nícoles paralelos; abajo nícoles cruzados).

drógeno de 33 Hz. Se consiguió un gradiente de campo magnético en una dirección de 0.3 T/m. Con estos gradientes, la resolución que se consigue en una dimensión es del orden de 1  $\mu\text{m}$  para el material investigado. El aparato está diseñado de una manera que permite realizar análisis cuantitativos.

### 2.2.3. *Análisis mineralógico y petrográfico*

Como ya se ha indicado, la calca-

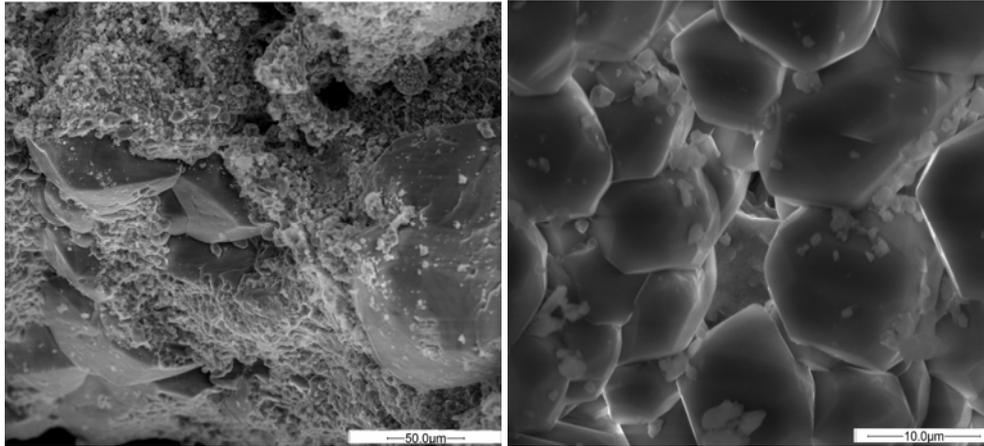
renita objeto de estudio fue extraída en la zona de Santa Pudia, donde dos antiguas canteras (La Escribana y Las Parideras) están todavía operativas. Es parte de una serie de depósitos marinos del Mioceno (Tortonense superior) que afloran a lo largo del borde suroeste de la cuenca de Granada. La calcarenita es de color claro, bastante porosa y fácil de extraer y labrar. Esta calcarenita muestra algunas variaciones en el color, textura y porosidad. Según estas características, Rodríguez-Navarro (1994) definió tres subtipos: E-1 (menor porosidad y con un mayor grado de cementación), E-2 (menos abundante y con mayor porosidad) y E-3 (variedad más abundante). Esta última fue la utilizada para su estudio.

#### - *Microscopía óptica*

La calcarenita incluye abundantes esqueletos y conchas de foraminíferos bentónicos, espículas de erizo, moluscos, serpúlidos, briosos y algas rojas, así como fragmentos dispersos de esquistos, procedentes del cercano complejo metamórfico de Sierra Nevada. Los bioclastos están cementados por carbonato cálcico micrítico. También se observaron pequeñas cantidades de calcita de grano más grueso (esparita), de un origen probablemente secundario (Figura 2.1).

#### - *Difracción de rayos X*

Los análisis de difracción de rayos X mostraron que la calcarenita está compuesta casi exclusivamente por calcita. La Tabla 2.2 muestra la mineralogía determinada mediante XRD.



**Figura 2.2.** Imágenes de SEM de la calcarenita de Santa Pudía.

Además de la calcita, también hay presentes pequeñas cantidades de arcillas y otros silicatos como cuarzo y feldspatos.

- *Análisis mediante Microscopía Electrónica de Barrido*

Como puede verse en las microfotografías de la Figura 2.2, la calcarenita está constituida por granos grandes bien cementados de calcita ( $>10 \mu\text{m}$ ) junto con granos más pequeños también de calcita (por debajo de  $1 \mu\text{m}$ ), produciendo una porosidad uniforme (valor medio de radio  $500\text{nm}-2\mu\text{m}$ ). Esto, junto al hecho de que, en sí mismos, los constituyentes del material sean partículas calcíticas de baja porosidad explica la baja área superficial del material (ver apartado 2.2.5 a).

**2.2.4. Composición química**

Las Tablas 2.3 y 2.4 muestran la composición química (óxidos principales y

elementos traza) de la calcarenita. El alto contenido en CaO es congruente con la presencia de cerca de un 90 % en peso de  $\text{CaCO}_3$  (calcita). El contenido en  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es también significativo debido a la presencia de cuarzo y arcillas (detectadas mediante XRD).

**2.2.5. Características petrofísico - mecánicas**

a) *Análisis del sistema poroso*

La Figura 2.3 muestra imágenes representativas de Microscopía Óptica y Análisis digital de imagen, así como la distribución de tamaño de poros obtenida utilizando este método. La porosidad estimada mediante análisis digital de imagen es del 28.3 %. La Figura 2.4 muestra un gráfico representativo de la distribución de tamaño de poros de la calcarenita obtenido mediante MIP. La porosidad media

**Tabla 2.2.** Mineralogía de la calcarenita de Santa Pudía (XRD).

Muestra total (% peso)				Arcillas (% peso)		
Calcita	Cuarzo	Feldspatos	Arcillas	Illita	Clorita+Caolinita	Esmectita
≥ 90	≤ 10	≤ 5	2.5	50	5	45

**Tabla 2.3.** Elementos principales (Rodríguez-Navarro, 1994).

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
% peso (óxidos)	2.83	0.64	52.8	0.30	0.05	0.09
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PC	Total
% peso (óxidos)	0.14	0.02	0.02	0.09	43.1	100.1

**Tabla 2.4.** Elementos traza (Rodríguez-Navarro, 1994).

	Au	B	Sc	V	Cr	Sr	Co	Ni	Cu	Zn	Pb	Ba
ppm	5	17	0.9	13	13	197	2	10	12.7	15.5	4	10

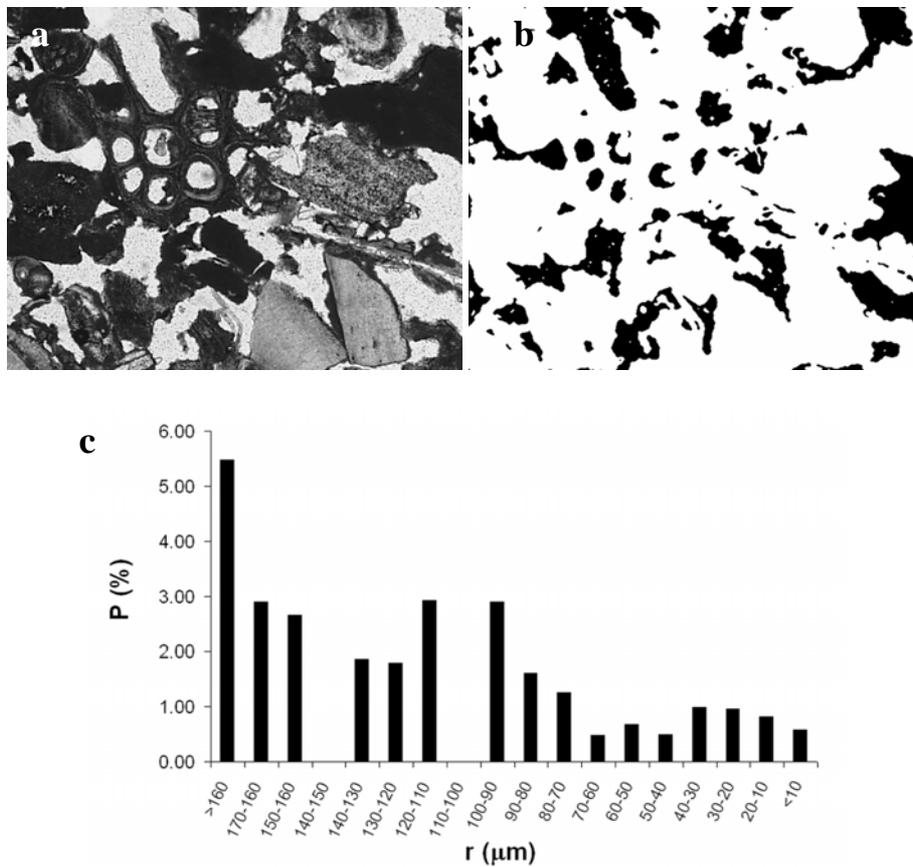
determinada según esta técnica fue del 32.2 %, bastante en concordancia con la determinada según DIA (sobre todo si se tienen en cuenta las limitaciones de esta última técnica) y su radio medio de poro fue de 6.75  $\mu\text{m}$ . Es clara la abundancia de macroporos (máximo a 31.6  $\mu\text{m}$ ), aunque también se detectaron poros más pequeños, con dos máximos secundarios a alrededor de 40 nm y 3 nm. La calcarenita muestra un valor bajo de área superficial (0.815 m<sup>2</sup>/g, obtenida a partir de los datos de Adsorción de Nitrógeno utilizando la linealización BET). La

isoterma de adsorción es de tipo III, característica de un sólido no microporoso (Figura 2.5a). La representación BJH (Figura 2.5b) de la distribución de tamaño de poros pone de manifiesto la presencia de una cantidad significativa de meso y macroporos (de radio > 50 nm). Estos resultados son congruentes con los del análisis de NMR. La distribución de agua en los poros fue determinada para el material saturado de agua por capilaridad y a vacío. La Figura 2.6 muestra la distribución de tamaño de poros obtenida mediante esta técnica. El conte-

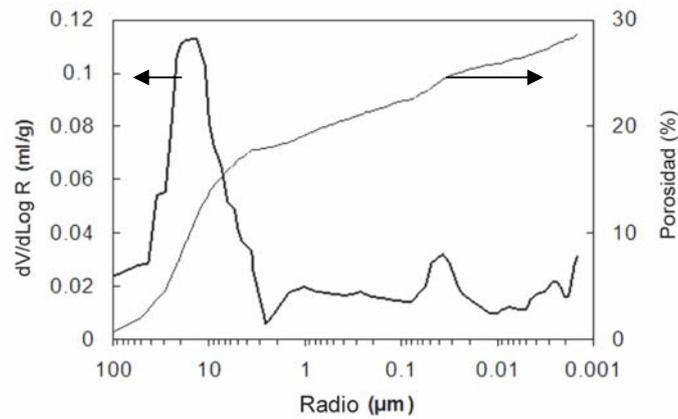
nido en humedad viene dado en función del tamaño del poro en  $\mu\text{s}$  (tiempo de relajación del  $^1\text{H}$  del  $\text{H}_2\text{O}$ ) (el tamaño de poro en  $\mu\text{m}$  es proporcional a esta magnitud). La calcarenita presenta, al igual que ha sido determinado mediante las demás técnicas, tres tamaños principales de poros (A, B y C).

Los análisis mediante tomografía de Rayos X revelaron que la calcarenita presenta valores altos de atenuación de la radiación X, como era esperable

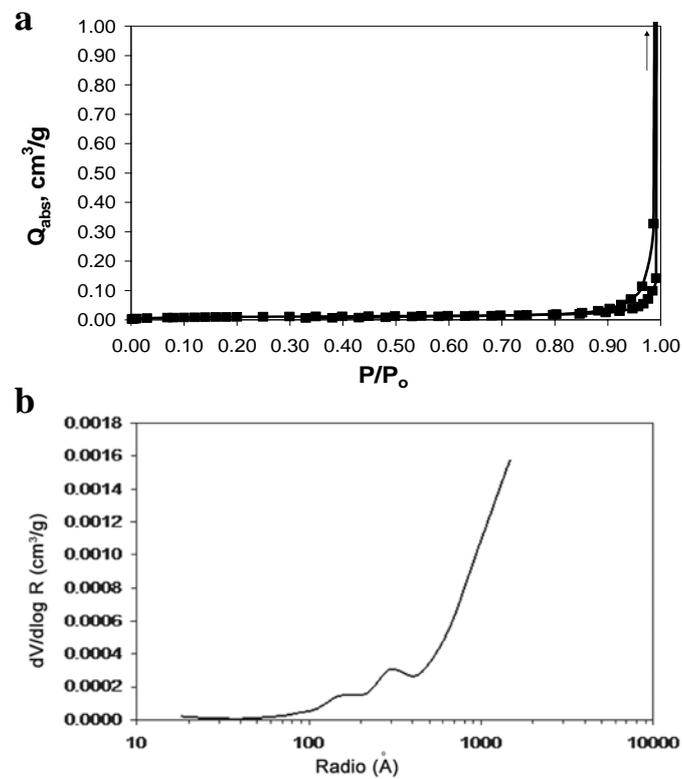
teniendo en cuenta los valores de atenuación de la calcita. Contiene además una considerable cantidad de otro material que aparece como cemento también con un alto poder de atenuación. La calcarenita presenta un tamaño de grano bastante grande, con varios tamaños de poros que incluyen desde pequeños poros intragranulares a espacios grandes entre partículas. La presencia de bioclastos es fácilmente detectable en las imágenes de tomografía (Figura 2.7).



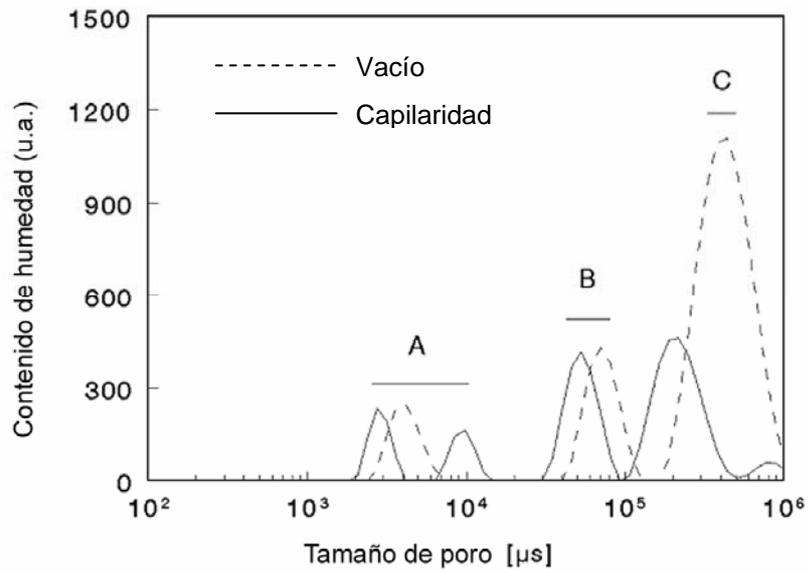
**Figura 2.3.** a) Microfotografía de calcarenita de Santa Pudía (nícoles paralelos). b) Microfotografía mostrada en (a) tras ser digitalizada para análisis del sistema poroso. c) Distribución de tamaño de poros calculada mediante DIA (P: porosidad; r: radio de poro).



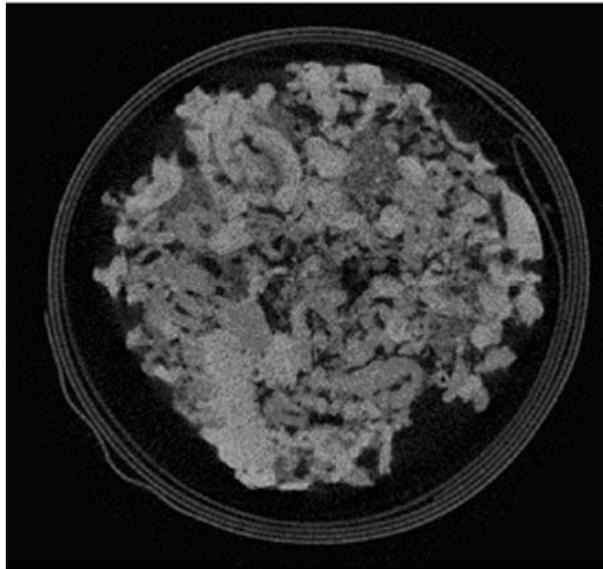
**Figura 2.4.** Porosidad y distribución de tamaño de poros de la calcarenita de Santa Pudía obtenida mediante MIP: se muestra la curva acumulativa y la diferencial de ésta (curva de distribución de tamaño de acceso de poro).



**Figura 2.5.** a) Isotherma de adsorción de N<sub>2</sub> de la calcarenita de Santa Pudía. b) Distribución de tamaño de poros obtenida mediante el método BJH.



**Figura 2.6.** Distribución de tamaño de poros de la Calcarenita de Santa Pudia, determinada mediante NMR (Pel, 2005).



**Figura 2.7.** Reconstrucción normalizada de los barridos mediante tomografía de rayos X de la calcarenita de Santa Pudia, registrados para muestras cilíndricas de un diámetro aproximado 7.5 mm (Jacobs y Mees, 2005).

**Tabla 2.5.** Propiedades mecánicas de la calcarenita de Santa Pudía. Unidades: kg/cm<sup>2</sup> (Rodríguez-Navarro, 1994).

$\sigma_c$	⊥	Media Rango Des.est.	160 125-200 32
		Media Rango Des.est.	147 105-186 34
		Media Rango Des.est.	140 108-178 29
$\sigma_t$	⊥	Media Rango Des.est.	12,0 9,7 - 14,7 1,5
		Media Rango Des.est.	11,6 9,7 - 13,5 1,3
		Media Rango Des.est.	10,6 9,6 - 12,5 1,0
$\sigma_f$		Media Rango Des.est.	69,9 28,5 - 51,8 10,3

$\sigma_c$  = resistencia a la compresión

$\sigma_t$  = resistencia a la tracción

$\sigma_f$  = resistencia a la flexión

⊥ =esfuerzo aplicado perpendicular a la foliación

|| =esfuerzo aplicado paralelo a la foliación

*b) Propiedades físico-mecánicas*

Las propiedades físico-mecánicas más relevantes en cuanto al comportamiento del material son la resistencia a la compresión y a la tensión. Estos valores aparecen recogidos en la Tabla 2.5. Los análisis espectrofotométricos del color revelaron los siguientes valores medios para el espacio de color CIELab: L= 82.2 ±0.9, a= 0.04 ±0.1, b= 12.6 ±0.9; estos valores son consistentes con el color amarillento observado de la calcarenita (Rodríguez-Navarro, 1994).

*c) Comportamiento hídrico*

La Tabla 2.6 recoge las principales propiedades hídricas de la calcarenita de Santa Pudía (Rodríguez-Navarro 1994). Estas propiedades muestran que se trata de un material que absorbe fácilmente el agua, pero que se seca lentamente.

**2.2.6. Conclusiones del estudio del material soporte**

De los estudios realizados se puede concluir que la calcarenita estudiada es un material que a priori es altamente susceptible al deterioro por sales, ya que su elevada proporción de mesoporos conectados a los macroporos, puede ocasionar que el flujo de las soluciones dentro del sistema poroso sea lento. Esto explica el comportamiento hídrico del material, que adsorbe fácilmente agua (el flujo capilar es directamente proporcional al radio

**Tabla 2.6.** Características hídricas de la calcarenita de Santa Pudia (Rodríguez-Navarro, 1994)

$W(t)_{max}$ %	$W(t)_{abs}$ %	$I_m$ %	$V_{abs}$ %/h <sup>1/2</sup>	$V_{des}$ %/h <sup>1/2</sup>	$V_{cap}$ cm/h <sup>1/2</sup>	$C_{suc}$ g/cm <sup>2</sup> h <sup>1/2</sup>
19.14	14.70	23.17	6.39	3.71	12.9	2.75

*W(t)max: contenido máximo de agua (saturación); W(t)abs: contenido máximo de agua (absorción); Im: índice de microporosidad; Vabs: velocidad de absorción; Vdes: velocidad de desorción; Vcap: velocidad de succión capilar;; Csuc: coeficiente de succión capilar*

de poro) pero se seca muy lentamente. Como consecuencia, las soluciones salinas permanecerán durante mucho tiempo en el seno del material poroso, siendo por tanto posible la cristalización de las mismas en el interior del material. Estas subflorescencias son altamente dañinas para la piedra, pues teniendo en cuenta que los valores de presión de cristalización de las distintas sales estudiadas son generalmente superiores a los valores de resistencia mecánica de los materiales ornamentales, la cristalización de estas sales en el interior de la calcarenita causará con toda probabilidad su disgregación y desmoronamiento.

Su potencialmente elevada susceptibilidad a la alteración por sales, por otro lado, hace que este material pétreo sea idóneo para efectuar ensayos de cristalización de sales y evaluar la eficacia de los inhibidores de cristalización ensayados.

### 2.3. MUESTREO EN MONUMENTOS

El estudio de los problemas de sales que afectan a edificios de interés histórico se centró en el Monasterio de San Jerónimo de Granada, ya que es

ampliamente conocido el importante grado de deterioro que presenta, fundamentalmente relacionado con problemas de cristalización de sales (Cardell, 1998). Adicionalmente, y a fin de comprobar si el fenómeno de desarrollo de sales en el interior de la Iglesia del Monasterio es un fenómeno particular del mismo, se ha ampliado el estudio a otros monumentos granadinos que presentan problemas de deterioro: la Iglesia del Sagrario, la Catedral de Granada y el Hospital Real.

Durante la primera visita a los distintos monumentos, se tomaron muestras de eflorescencias salinas en diferentes localizaciones de los mismos. Junto a las eflorescencias, también se tomaron muestras del sustrato pétreo, así como de los morteros existentes y materiales que contenían elevadas proporciones de subeflorescencias. Las muestras fueron almacenadas en bolsas y tubos de plástico herméticamente cerrados inmediatamente después de ser tomadas. Asimismo, y ya solo en el Monasterio de San Jerónimo, se seleccionó un área piloto (Figura 2.8) cuyo control (en términos de eflorescencias generadas y daños, así como condiciones ambientales) se si-



**Figura 2.8.** Zona piloto seleccionada en el Monasterio de San Jerónimo (derecha del altar mayor) para el estudio de las eflorescencias y daños. La localización del sensor de temperatura y humedad relativa se indica con un círculo.

guió durante dos años completos.

Posteriormente, las muestras salinas fueron analizadas mediante microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM), difracción de rayos X (XRD) y cromatografía iónica (IC) – ver apartado 2.5-. Los siguientes muestreos en el Monasterio se realizaron trimestralmente; durante ellos, se realizó una documentación gráfica de la evolución de las eflorescencias en el área piloto y se tomaron muestras de las mismas a diferentes alturas (50, 100, 150 y 200 cm) a lo largo de un

mismo perfil vertical. Además se tomaron testigos a diferentes alturas (20, 50, 100, 150 y 200 cm) y profundidades (0-1 cm, 1-5 cm, 5-10 cm, 10-15 cm y 15-20 cm) para determinar la distribución de sales y de humedad. También se perforó la capa más externa de la piedra (hasta 1 cm) a diferentes profundidades (0-2, 2-4 y 4-10 mm) y alturas (50, 100, 150 y 200 cm) para recoger muestras en polvo y determinar la distribución de sales.

## 2.4. REGISTRO DE LAS CONDICIONES AMBIENTALES

Durante la primera visita al Monasterio de San Jerónimo, se situaron los distintos sensores (8 sensores: dos fuera del edificio, que miden la humedad relativa y la temperatura exterior; tres dentro de la Iglesia, en la parte alta, que miden temperatura, temperatura superficial y humedad relativa, y otros tres junto a la zona piloto seleccionada para el estudio de las sales, que miden temperatura, temperatura superficial y humedad relativa), así como el *datalogger* para el registro de los datos. Los datos de monitorización ambiental fueron descargados trimestralmente y los sensores de humedad relativa fueron calibrados cada nueve meses. Las características del equipo (sensores y *datalogger*) se recogen en la Tabla 2.7.

## 2.5. ANÁLISIS DE SALES EN EL LABORATORIO

Las muestras de eflorescencias tomadas durante los muestreos en los edificios estudiados se analizaron mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido ambiental y cromatografía iónica, con objeto de determinar las distintas fases presentes y su composición, así como su morfología. Adicionalmente, en las muestras de testigos (0-20 cm) se obtuvo una estimación de la cantidad de sales midiendo el contenido higroscó-

pico de humedad (HMC) (Lubelli et al, en preparación). Estas medidas dan una idea cualitativa de la cantidad de sales; después de almacenar las muestras a distintas humedades relativas (65, 80 y 96%), se puede obtener también una indicación del tipo de sal presente. Sin embargo, para cuantificar la cantidad total y determinar el tipo de iones, fueron necesarios análisis mediante cromatografía iónica (ver apartado 2.5.3).

### 2.5.1. Difracción de rayos X

La metodología y el equipo utilizado son similares a los descritos con anterioridad (ver apartado 2.2.2). En este caso se realizó sólo una ligera molienda, con objeto de no alterar el estado de hidratación de las fases presentes. El polvo obtenido se monta en un portamuestras de aluminio, procurando no ejercer demasiada presión, que pudiera orientar de forma preferente los cristallitos.

### 2.5.2. Microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM)

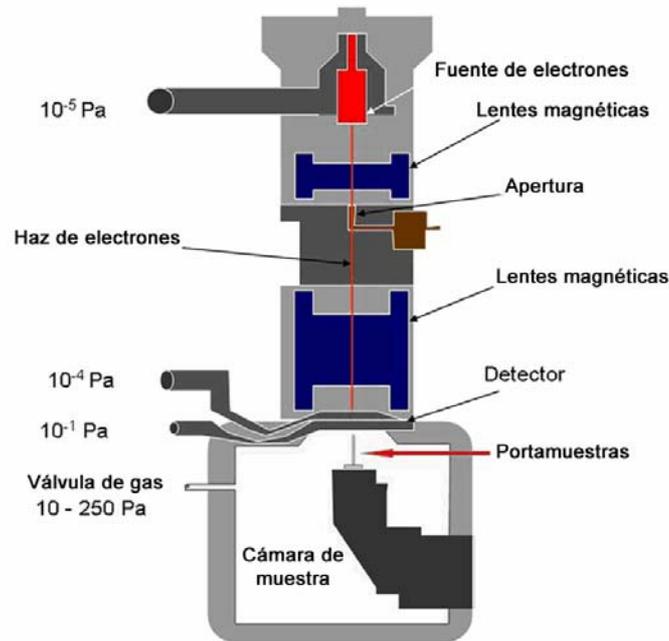
Al presentar varias de las sales estudiadas diferentes estados de hidratación (sólo los sulfatos), su estudio a gran magnificación mediante microscopía electrónica de barrido tradicional (SEM) se ha visto enormemente dificultado. Sin embargo, la microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM) permite observar en detalle

**Tabla 2.7.** Características de los sensores y equipo de registro de temperatura y humedad relativa emplazado en el Monasterio de San Jerónimo.

<b>Sistema de registro ambiental</b>	
Suministrador	Eltek Ltd, 35 Barton Rd, Haslingfield Cambridge CB3 7LL England Tel +44 (0)1223 872111
Datalogger	1000 series Squirrel con 4 entradas analógicas configurables y entrada RS232 para 1 o 2 conjuntos de escalas
Sondas de HR y T	Sensor de humedad capacitivo Rhotronic Hygroclip S
Rango de medida (temperatura)	-40°C a +85°C
Rango de medida (humedad)	0% a 100% RH
Precisión (temperatura)	± 0.2°C
Precisión a 23 °C (humedad)	± 1.5% HR
Tiempo de muestreo	< 0.7 segundos
Resolución (temperatura)	Salida analógica 0.06°C/salida digital 0.004°C
Resolución (humedad)	Salida analógica 0.02%/ salida digital 0.004%
Calibración	Via PC
Sensor (temperatura)	HYGROMER-C94
Sensor (humedad)	Pt100 1/3 DIN

las diferentes fases cristalinas sin modificar su estado de hidratación. Con esta novedosa técnica, no es necesario desecar y metalizar la muestra, proceso destructivo que hace inviable el uso del SEM convencional en el estudio de fases cristalinas hidratadas. También

puede ser utilizada para efectuar el análisis químico de muestras de forma no destructiva (microanálisis EDX). El modo de funcionamiento consiste en introducir vapor de agua en la cámara de muestras y mediante una bomba de vacío controlar con gran precisión



**Figura 2.9.** Esquema de un ESEM (tomado de Rodríguez-Navarro y Doehne, 1999)

la presión de vapor (Figura 2.9). El haz de electrones primarios es muy energético de forma que atraviesa el vapor de agua con poca dispersión, y barre la superficie de la muestra. Los electrones secundarios son liberados de la superficie de la muestra como en un SEM convencional, pero estos colisionan con moléculas de agua, que a su vez producen electrones secundarios, amplificando la señal original. La señal amplificada es recogida por un detector GSED, con una fuerte carga positiva local. La intensidad de la señal es convertida en una porción oscura o brillante en un punto dado de la muestra cuando el haz de electrones barre la superficie de la misma.

Las muestras no se cargan porque los iones positivos de las moléculas de

agua se dirigen hacia la muestra, cargada negativamente como consecuencia del bombardeo inicial de electrones, neutralizándola. Esto hace que no sea necesario desecar y metalizar la muestra, técnica que, como se ha señalado anteriormente, hace inviable el uso del SEM convencional en el estudio de fases cristalinas hidratadas. Previamente, las muestras fueron fijadas a los portamuestras con cinta adhesiva de carbono para su observación directa, sin metalizar, al ESEM. También se llevaron a cabo microanálisis EDX de las muestras. Se ha empleado un Microscopio Philips Quanta 400 perteneciente al Centro Andaluz de Medio Ambiente (CEAMA, Universidad de Granada-Junta de Andalucía).

Además, el ESEM permite efectuar ensayos dinámicos (disolución/ precipitación) in situ, como se describirá en el apartado 2.7.

### 2.5.3. *Cromatografía iónica*

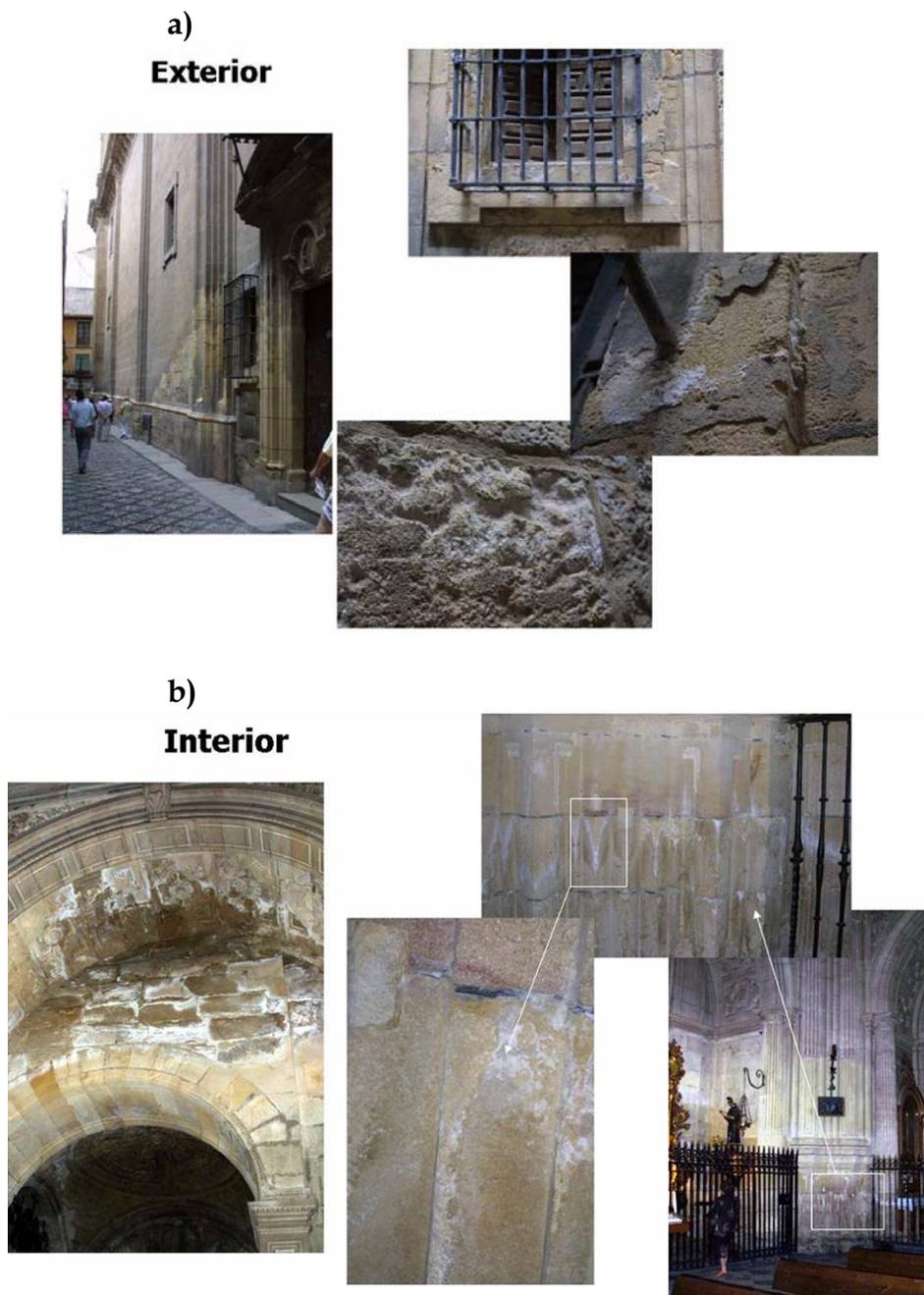
Los análisis se realizaron en la Universidad Técnica de Eindhoven (Holanda), utilizando un cromatógrafo iónico Dionex ICS 90 para analizar los distintos iones y aniones presentes en las eflorescencias muestreadas en el Monasterio de San Jerónimo. Este mismo equipo fue empleado en el análisis de las muestras salinas obtenidas en las perforaciones de la capa más superficial (0-10 mm).

## 2.6. RESULTADOS PRELIMINARES DEL ESTUDIO DE PROBLEMAS DE ALTERACIÓN EN MONUMENTOS

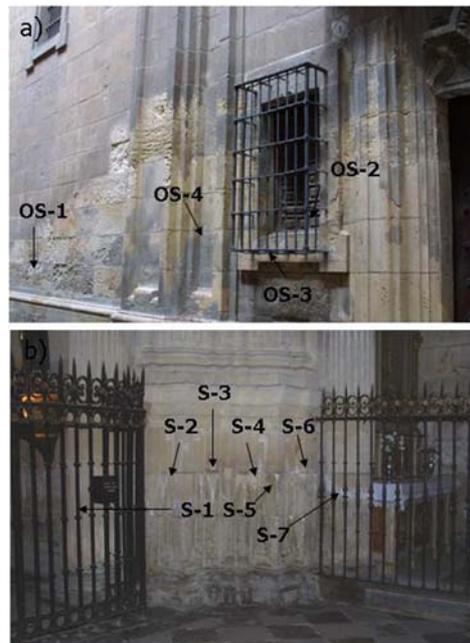
### 2.6.1. *Iglesia del Sagrario*

Los problemas de deterioro son evidentes tanto en el exterior como en el interior del monumento. Existe una extensa gama de fenómenos y formas de alteración que afectan a la calcarenita de Santa Pudia, principal material de construcción. Los más importantes son alveolización, desplazados y descamaciones, concentrándose estos últimos de forma clara en los bordes de las ventanas existentes en la fachada Sur. En el interior, los daños se concentran en esquinas donde la velo-

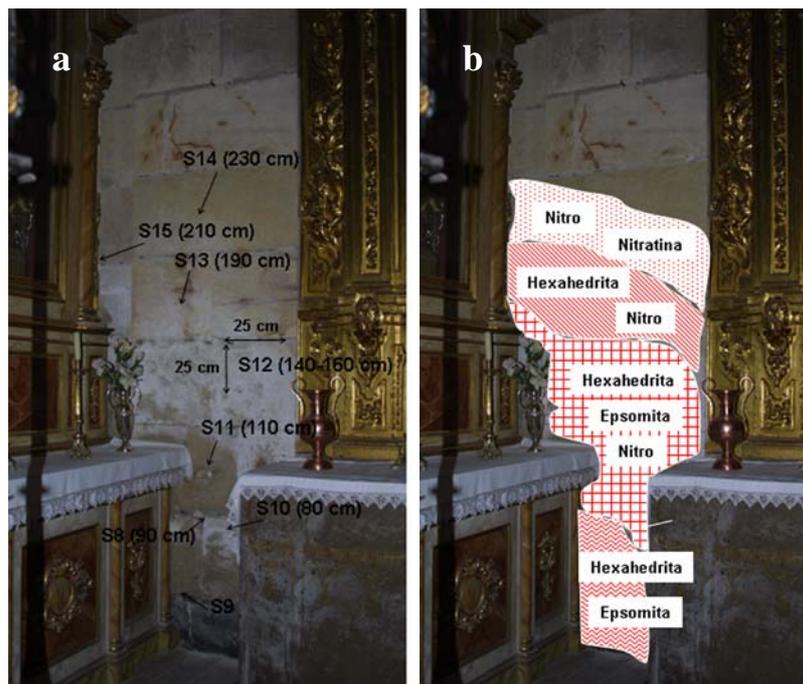
cidad de evaporación es mayor, y se detectó una importante pérdida de material en las columnas situadas a la derecha del altar (Figura 2.10). En la primera visita al edificio (Junio 2004) se tomaron un total de 11 muestras de eflorescencias salinas (4 exteriores del muro de la Calle Oficios y 7 interiores, junto a una de las capillas laterales de la Iglesia, Figura 2.11). En un segundo muestreo (Septiembre 2004) se tomaron 8 muestras de eflorescencias en el interior de la Iglesia, a distintas alturas a lo largo de un mismo perfil vertical con objeto de determinar un modelo de distribución de las sales en el monumento que permita inferir la fuente de humedad que moviliza las sales (Figura 2.12). Las principales fases detectadas mediante XRD fueron epsomita ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), hexahidrita ( $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), nitratina ( $\text{NaNO}_3$ ) y yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (Figuras 24 y 25 del Anexo). Cabe destacar que en el primer muestreo (Junio 2004) no se detectó la presencia de hexahidrita en ninguna de las muestras, mientras que en el segundo muestreo realizado (Septiembre 2004) si se encontró esta fase, por lo que su origen se debe probablemente a la deshidratación de la epsomita preexistente, sobre todo teniendo en cuenta que el primer muestreo se realizó tras una época lluviosa en Granada y por tanto con una alta humedad relativa. El segundo muestreo se llevó a cabo tras el verano, con una humedad relativa media menor. La presencia de estas fases fue



**Figura 2.10.** Documentación gráfica de los problemas de deterioro de la Iglesia del Sagrario: a) exterior (Calle Oficios), b) interior.



**Figura 2.11.** Localización de las muestras tomadas en a) exterior y b) interior de la Iglesia del Sagrario (Fecha del muestreo: Junio 2004)



**Figura 2.12.** (a) Localización de las muestras tomadas en el interior de la Iglesia del Sagrario y (b) mapping de las sales identificadas (Fecha: Septiembre 2004)

confirmada mediante el estudio con ESEM. Tras el análisis de las eflorescencias recogidas durante el segundo muestreo del interior de la Iglesia, se observó como estas se distribuyen espacialmente según un modelo cromatográfico (Arnold y Zhender, 1989), lo que sugiere que el transporte de las mismas tiene lugar desde el suelo hacia la parte superior del edificio, siendo por tanto la fuente de humedad el ascenso capilar desde el suelo (Figura 2.12b). También se observó la presencia de humedad a una altura de 15 m, lo que parece indicar que una fuente secundaria de humedad podría ser la percolación de agua de lluvia.

### 2.6.2. Catedral de Granada

El material más abundante de nuevo es la calcarenita bioclástica. Presenta fenómenos de disgregación granular y desplazados muy avanzados (Figura 2.13). Asimismo, también hay ladrillos compuestos fundamentalmente de silicatos de calcio de alta temperatura. En términos generales los ladrillos se encuentran bien conservados; al menos, en mejor estado que la piedra afectada por la sales. Sin embargo, la presencia de eflorescencias y subeflorescencias es bastante notable, sobre todo en la zona situada bajo el alféizar de la ventana que da acceso a las cubiertas en la estructura que rodea el Altar Mayor (Figura 2.14). Los morteros utilizados son fundamentalmente morteros de cal o de cal y yeso (bas-

tardos), mientras que los enlucidos son de yeso. La cal parece ser dolomítica en la mayoría de los casos, aunque no existen pruebas concluyentes a este respecto. La porosidad y el lixiviado de los mismos es extrema en las zonas más degradadas (afectadas por humedades y sales). Las sales son muy abundantes en las áreas cercanas a las partes inferiores de las vidrieras y, en particular, bajo las puertas de acceso a las cubiertas, tanto en el estribo situado a la derecha como en el situado a la izquierda del altar mayor (ver Anexo, Figura 26).



**Figura 2.13.** Fenómenos de desplazado debidos a la cristalización de sales en la Catedral de Granada. (Fecha del muestreo: Diciembre 2004)



**Figura 2.14.** Eflorescencias salinas en los ladrillos de la Catedral de Granada. (Fecha del muestreo: Diciembre 2004)

Todas las muestras recogidas presentan una composición similar. Las principales fases detectadas fueron sulfatos de magnesio, tales como epsomita y hexahedrita ( $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), y de calcio ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (ver Anexo: Tabla 2; Figuras 27 a 29). El origen del magnesio parece estar relacionado con la existencia de morteros dolomíticos. Este, junto con el sulfato procedente del yeso utilizado en enlucidos y estucos, daría lugar a la formación de estas sales (en presencia de elevados niveles de humedad).

La formación de sales parece estar ligada al aporte de humedad proveniente de las cubiertas y vidrieras, aunque no se pueden descartar otras fuentes secundarias como la condensación, facilitada por la presencia de sales tan higroscópicas. Estas soluciones se cargan de iones  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y sulfatos, precipitando en el seno poroso del resto de los materiales (morteros, estucos, enlucidos, piedra y ladri-

llos) ocasionando la mayoría de los daños observados. El aporte de iones sulfato parece ser de los morteros bastardos y enlucidos de yeso. El aporte de iones  $\text{Mg}^{2+}$  podría ser debido a la disolución del ligante de los morteros de cal dolomítica y, en menor medida, del árido dolomítico. Si bien no existen pruebas claras del uso de cales dolomíticas (no se han detectado por XRD fases típicas de la carbonatación de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  tales como la hidromagnesita), dada la abundancia de material dolomítico en la zona, no sería de extrañar su uso en edificios históricos granadinos. La enorme cantidad de Mg que da lugar a las abundantes eflorescencias observadas no se explica por la simple disolución del árido dolomítico, que dado su gran tamaño de grano (tamaño milimétrico) sería menos soluble que el carbonato de magnesio en el ligante (de tamaño nanométrico). La presencia de sales hi-



**Figura 2.15.** Calcarenita muy deteriorada bajo mortero moderno de cemento Pórtland, en la que son patentes fenómenos de disgregación (Fachada Norte del Hospital Real).

grosópicas, como los sulfatos de magnesio, potencia la condensación en los materiales ornamentales y fomenta los fenómenos de disolución/cristalización de sales, con la consiguiente generación de daños asociados a la presión de cristalización de tales fases solubles.

### 2.6.3. *Hospital Real*

Los materiales pétreos más frecuentemente encontrados en el edificio son travertino de Alfacar y calcarenita de Santa Pudia. Esta última aparece en cornisas y zonas labradas del segundo

cuerpo, así como en jambas de puertas y alféizares de ventanas. En general, se puede decir que el edificio presenta un buen estado de conservación. Sin embargo, se detectaron ciertas patologías, que afectan fundamentalmente a la calcarenita de Santa Pudia, entre las que se pueden mencionar:

- Incompatibilidad de materiales (Figura 2.15). Viene dada por el uso de morteros de cemento Pórtland sobre la piedra original, especialmente en jambas de las puertas y alféizares de las ventanas.

- Pérdida de material. Es más abundante en cornisas bajo los alféizares de las ventanas del segundo cuerpo (Figura 2.16), así como en los bajos del edificio donde hay un cambio del travertino más poroso, grosero, a la calcarenita o a un travertino menos poroso.

- Sales (Figura 2.17), responsables de la degradación (arenización y desplacados) observada en los materiales pétreos.

La principal sal detectada fue sulfato magnésico, concretamente hexahidrita ( $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ ), aunque también aparece con frecuencia yeso ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) y sulfato potásico (ver Anexo; Tabla 3, Figuras 30 a 32), y en cantidades minoritarias NaCl. El origen del magnesio parece estar relacionado con la existencia de morteros dolomíticos. Este, junto con el sulfato, procedente posiblemente de los morteros de restauración de cemento Pórtland que son usados extensivamente

en todo el edificio, daría lugar a la formación de estas sales (en presencia de elevados niveles de humedad).

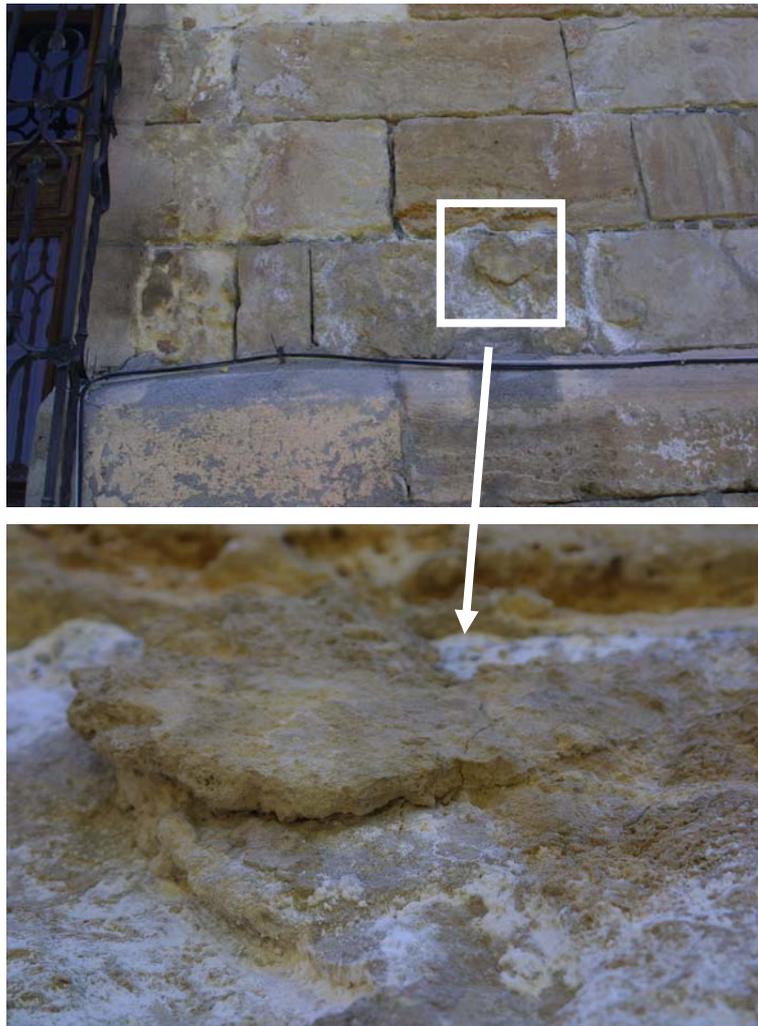
#### 2.6.4. *Monasterio de San Jerónimo*

El estudio de las muestras recogidas confirmó, como veremos con detalle en el Capítulo 3, que, al igual que en los otros monumentos estudiados,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) aparecen profusamente en el monumento. Por ello, se seleccionó el sulfato magnésico para el estudio detallado en laboratorio de la efectividad del tipo de tratamiento que se propone. Asimismo, se decidió estudiar también la viabilidad del uso de los inhibidores de la cristalización en el caso

del  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , y el  $\text{NaNO}_3$ , sales detectadas en menor medida en los monumentos estudiados durante el muestreo preliminar y sobre las que existen numerosas referencias que describen su presencia en edificios históricos. Para ello, se realizaron ensayos de cristalización tanto macroscópicos (en cristalizadores de vidrio y en probetas de calcarenita) como microscópicos (en la cámara del ESEM), en ausencia y en presencia de aditivos. Los cristales precipitados en los ensayos macroscópicos de cristalización se estudiaron usando diferentes técnicas, como se describe en el próximo apartado.



**Figura 2.16.** Pérdida de material en cornisas bajo las ventanas en el segundo cuerpo (Fachada Norte).



**Figura 2.17.** Sales en travertino (Fachada Oeste del Hospital Real). La piedra está bastante deteriorada, y presenta desplazados.

## 2.7. ENSAYOS DE CRISTALIZACIÓN MACROSCÓPICOS

### 2.7.1. *Ensayos en cristalizadores de vidrio*

Se prepararon soluciones saturadas de las distintas sales estudiadas ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$  y  $\text{NaNO}_3$ ) a las que se añadieron los distintos aditivos ensayados en concentraciones variables desde  $10^{-4}$

M hasta  $10^{-1}$  M. Los aditivos acidifican las soluciones, por lo que se ajustó el pH utilizando NaOH. Las soluciones se dejaron evaporar en cristalizadores de vidrio, a temperatura (T) y humedad relativa (HR) controladas ( $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ ;  $\text{HR} = 40 \pm 10\%$ ) una vez situadas en una campana de metacrilato (Figura 2.18). Se evaluó la velocidad de evaporación, tiempo de inducción, y

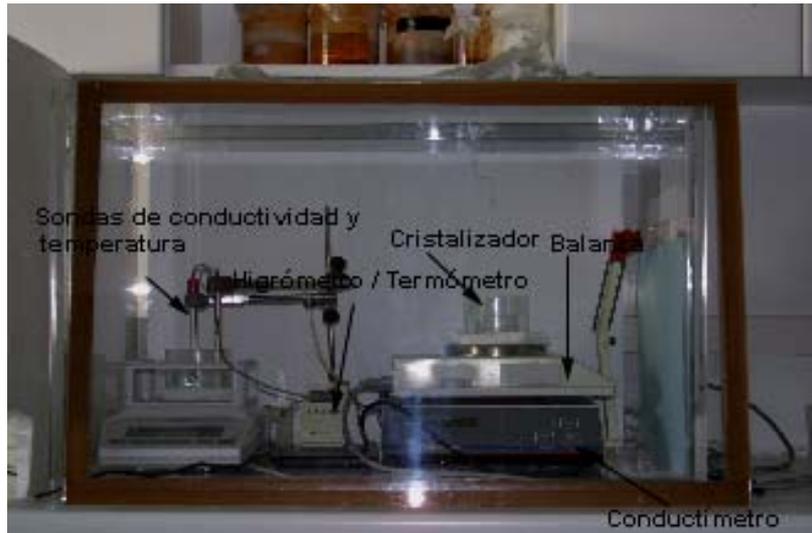


Figura 2.18. Dispositivo experimental para el desarrollo de ensayos de cristalización.

sobresaturación crítica  $\sigma_c = 100(C - C_0)/C_0$ ; donde  $C$  es la concentración de la solución una vez que tiene lugar la cristalización, y  $C_0$  la concentración de saturación. Con objeto de comparar la efectividad de los distintos aditivos, los datos de sobresaturación crítica fueron normalizados con respecto a la sobresaturación crítica del control (sin aditivo) utilizando el *porcentaje de inhibición de crecimiento, G.I.* (Agarwal, 2004). Éste se calculó utilizando la siguiente fórmula:

$$G.I. = \frac{\sigma_{aditivo} - \sigma_{control}}{\sigma_{aditivo}} \times 100 \quad (2.1)$$

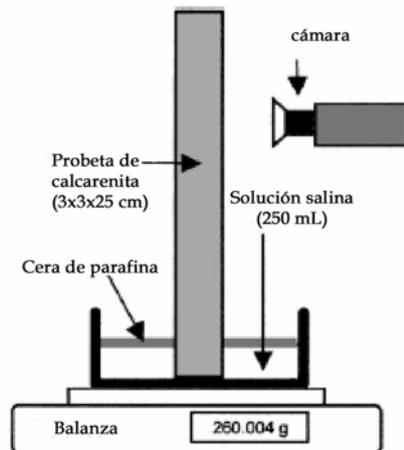
donde  $\sigma_{aditivo}$  y  $\sigma_{control}$  son la sobresaturación crítica en presencia y ausencia del aditivo, respectivamente.

El comienzo de la cristalización fue determinado mediante medidas

de conductividad usando un conductímetro modelo Orion 635. Sin embargo, estas medidas solo fueron válidas en algunos casos. En la mayoría de los ensayos, no se observaron cambios significativos en la conductividad de la disolución después del inicio de la cristalización (detectado visualmente). Puesto que los valores de GI fueron usados con fines comparativos, los errores sistemáticos asociados a la detección visual del inicio de la cristalización no deberían afectar a la interpretación de los resultados. En cuanto a la exactitud de la detección visual comparada con otras técnicas, Martin et al (1991) no encontraron diferencias significativas en los tiempos de inducción determinados mediante detección visual, y medidas de la conductividad y transmitancia.

### 2.7.2. Ensayos en piedra

Estos ensayos consistieron en el flujo, evaporación y cristalización de soluciones salinas saturadas con y sin aditivos por el interior de probetas de calcarenita de Santa Pudía de dimensiones 3x3x25 cm. Las soluciones se vertieron en cristalizadores de vidrio cilíndricos (diámetro = 12 cm y altura = 10 cm) donde las probetas fueron dispuestas verticalmente (Figura 2.19). La superficie de la solución fue cubierta de grasa de parafina para evitar la evaporación excesiva y el fenómeno de "reptación" de eflorescencias (sales rampantes -Washburn, 1927-) así como para promover el flujo por capilaridad dentro del sistema poroso de la calcarenita.



**Figura 2.19.** Diseño experimental para los ensayos de cristalización en piedra (modificado de Rodríguez-Navarro et al 2002)

Una vez que la solución percola a través del sistema poroso del material, eventualmente alcanza la superficie de

la piedra donde la evaporación y la cristalización de la sal comienzan. Este proceso es conocido como "efecto mecha" (Goudie, 1986). Las eflorescencias generadas, así como el posible daño a la superficie de la calcarenita, fueron registrados fotográficamente. La velocidad de evaporación de la solución se midió por pesada continua del sistema piedra - solución - cristalizador utilizando una balanza.

Una vez terminado el ensayo, diversas muestras de las probetas fueron sometidas a análisis utilizando algunas de las técnicas vistas con anterioridad (ver apartado 2.2.2):

- Porosimetría de inyección de mercurio.
- Microscopía de luz polarizada. En este caso, para el estudio petrográfico las láminas delgadas fueron preparadas después de la impregnación de la muestra en una resina de poliéster, evitando el contacto con agua en todas las etapas de preparación.
- Tomografía de rayos X.
- ESEM. Se observaron muestras de las probetas tras el ensayo; las muestras no fueron metalizadas para evitar la deshidratación de las sales presentes.

### 2.8. ENSAYOS DE CRISTALIZACIÓN MICROSCÓPICOS

La microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM), además de permitir observar en detalle las diferentes fases cristalinas sin modificar su esta-

do de hidratación, permite realizar experimentos dinámicos mediante el uso de distintos accesorios que pueden acoplarse al equipo, como es el caso del dispositivo Peltier. Éste permite enfriar la muestra hasta 0 °C y, en combinación con la variación de la presión de vapor de agua dentro de la cámara del ESEM, permite modificar la humedad relativa en la misma. Con ello se generan condiciones que permiten la delicuescencia de una sal, su disolución y posterior precipitación. Es decir, puede realizarse un estudio dinámico del proceso de cristalización de sales a gran magnificación, lo que hace que esta novedosa técnica sea aplicable en el campo de la conservación de materiales ornamentales, ya que posibilita un análisis correcto de los daños y procesos de alteración que ocasiona una sal al cristalizar.

El hábito y distribución de tamaño de los cristales, así como las modificaciones tanto microtexturales como morfológicas de la sal al disolverse y recrystalizar en ausencia y en presencia de aditivos, con y sin soporte pétreo, se estudiaron usando un ESEM Philips Quanta 400 perteneciente al Centro Andaluz de Medio Ambiente (CEAMA, Universidad de Granada-Junta de Andalucía). La condensación y evaporación de agua en la muestra salina fue conseguida modificando la temperatura (dispositivo Peltier) y presión de gas (vapor de agua) en el interior de la cámara del ESEM.

## 2.9. ANÁLISIS DE PRECIPITADOS

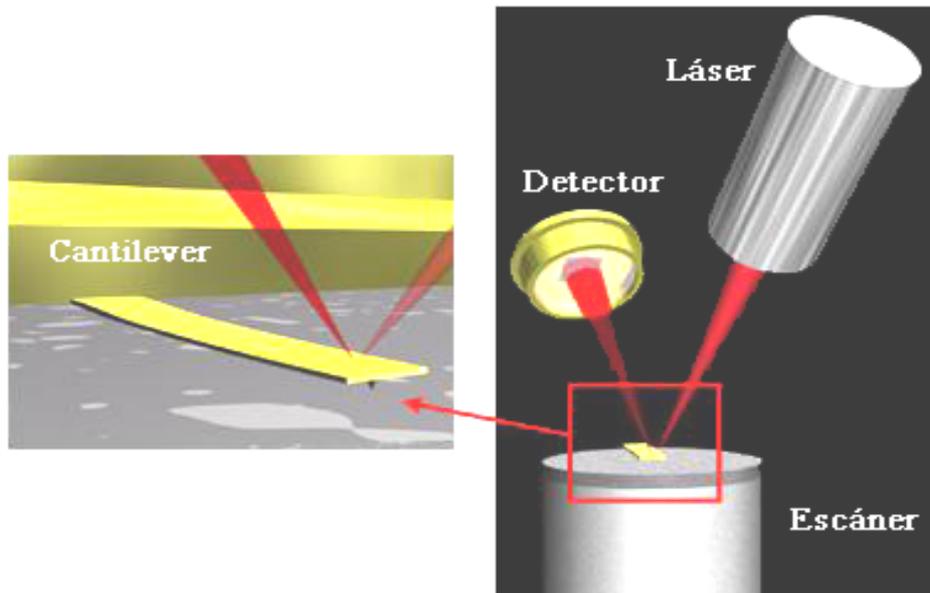
Los precipitados obtenidos en los ensayos de cristalización macroscópicos fueron estudiados empleando varias o todas (según las características de la sal) las técnicas experimentales enumeradas a continuación:

### 2.9.1. *Microscopía óptica*

Utilizando una lupa binocular, se realizó un examen con pocos aumentos de la morfología de los cristales para detectar en primera instancia posibles cambios en el hábito debidos a la presencia de aditivos. Se ha empleado una lupa binocular Olympus dotada de cámara fotográfica (Departamento de Mineralogía y Petrología de la Universidad de Granada).

### 2.9.2. *Estudio mediante microscopía de fuerza atómica (AFM)*

El principio de funcionamiento de un microscopio de fuerza atómica (AFM, Figura 2.20) se basa en la medida de las fuerzas repulsivas o atractivas entre una punta que actúa a modo de sonda y la muestra (Binnig et al, 1986). Al contrario que los microscopios tradicionales, este tipo de sistemas no utiliza lentes, por lo que el tamaño de la punta, en lugar de los efectos de difracción, es lo que limita la resolución de la técnica. En su modo de funcionamiento conocido como "contact



**Figura 2.20.** Concepto de AFM y del nivelador óptico: a) un estribo tocando una muestra; b) el nivelador óptico. El escáner tiene 24 mm de diámetro y el "estribo" tiene una longitud de 100  $\mu\text{m}$  (tomado de <http://stm2.nrl.navy.mil/how-afm/how-afm.html>)

mode" una punta situada al final de un estribo o "cantilever" toca ligeramente la muestra. Un sistema de barrido arrastra la punta sobre la muestra, y un detector mide la deflexión vertical del estribo, que indica la altura local de la muestra. Por tanto, trabajando en "contact mode" el AFM mide fuerzas de repulsión entre la punta y la muestra. En el modo de funcionamiento conocido como "tapping mode", la punta no toca la muestra y el AFM obtiene imágenes topográficas a partir de la medida de fuerzas atractivas (Albrecht et al, 1990). Con este tipo de equipos se puede conseguir una resolución de hasta 10 pm, y al contrario que los microscopios electrónicos, permite obtener

imágenes de las muestras en aire y bajo líquidos (utilizando una célula para fluidos). Esta última técnica es ampliamente utilizada en el estudio de los procesos de crecimiento y disolución minerales (Putnis et al, 1995; Hall y Cullen, 1995; Jordan y Ramnensee, 1997; Shiraki et al, 2000; Shtukenberg et al, 2005).

En los estudios de las superficies de los cristales obtenidos en los experimentos de cristalización, se utilizó un microscopio de fuerza atómica Multimode Nanoscope III (Digital Instruments, Santa Barbara, California) equipado con un escáner piezoeléctrico, trabajando en modo de contacto, perteneciente al Institute für

Mineralogie, de la Universidad de Münster (Alemania). En este caso, se utilizó la Microscopía de fuerza atómica para estudiar *ex situ* (en aire) la topografía de las superficies de los precipitados formados, en ausencia y en presencia de aditivos. El área escaneada fue típicamente  $5 \times 5 \mu\text{m}$ .

### 2.9.3. *Termodifracción de Rayos X (XRTD)*

Con el objeto de identificar el tipo de enlace aditivo-cristal y para estudiar como modifica la incorporación de los aditivos en la estructura de las sales las reacciones de deshidratación, se estudió dicha reacción en los precipitados de las sales que presentaban fases hidratadas (sulfatos), formados en presencia y en ausencia de aditivo. Para ello se utilizó un difractómetro Philips PW-1710 (radiación  $\text{Cu-K}\alpha$   $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) equipado con un dispositivo de calentamiento, perteneciente al Departamento de Mineralogía y Petrología de la Universidad de Granada. No se estudió la deshidratación del sulfato sódico ya que esta ocurre a temperatura y humedad relativa ambiente y a gran velocidad, lo que hace que esta reacción sea difícil de llevar a cabo en condiciones totalmente controladas. Por esto, los estudios de las reacciones de deshidratación de cristales formados en presencia y en ausencia de aditivos llevados a cabo en este apartado y en los apartados 2.9.4 y 2.9.5 se centraron únicamente en el

sulfato de magnesio (concretamente, en la epsomita, que es la fase estable a temperatura y humedad relativa ambiente).

El sistema de calentamiento incluye una sonda de temperatura de Pt, un controlador de temperatura de precisión y un regulador de potencia thyristor que calienta una lámpara halógena (75 W, 220 V) y que puede calentar las muestras hasta  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . En los trabajos de García-Guinea et al (2000) y Correcher et al (2006) puede encontrarse una descripción detallada del dispositivo de calentamiento utilizado. Para evitar el sobrecalentamiento de la muestra se usó un sistema de refrigeración por agua. Se recogieron registros de difracción en aire (30 % HR) a partir de barridos de 4.5 minutos (área explorada:  $10\text{-}35 \text{ }^\circ 2\theta$ ) a intervalos de  $1 \text{ }^\circ\text{C}$  (es decir, a una velocidad de calentamiento de  $0.22 \text{ K min}^{-1}$ ), calentando la muestra desde  $20$  a  $198 \text{ }^\circ\text{C}$ . Se escogió esta velocidad de calentamiento tan baja porque mayores velocidades (hasta  $1 \text{ K min}^{-1}$ , conseguidas aumentando la velocidad de barrido del goniómetro y aumentando los intervalos de temperatura) no afectan a las temperaturas de transición de fases, pero dan lugar a unos picos de difracción menos intensos y definidos. Además, se realizaron registros de difracción de rayos X a temperatura ambiente antes de calentar las muestras, y también tras la rehidratación de las mismas tras ser puestas en contacto a temperatura ambiente con un

ambiente de alta humedad relativa, con objeto de determinar la posible reversibilidad de la reacción de deshidratación.

#### 2.9.4. *Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)*

Asimismo, la deshidratación de los precipitados se estudió utilizando un equipo termogravimétrico Shimadzu TGA-50H equipado con una microbalanza Mettler-Toledo AX26 Delta Range y un calorímetro diferencial de barrido Shimadzu DSC, pertenecientes al Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada. Estos análisis se llevaron a cabo para cuantificar la cantidad de aditivo incorporada en el cristal así como para estudiar la cinética de la deshidratación de las sales con fases hidratadas en las que la reacción de la deshidratación ocurre a temperaturas superiores a 25 °C (es decir, el sulfato magnésico) y determinar si los aditivos modifican esta cinética. De esta forma, y conjuntamente con el análisis de XRTD, se puede determinar el tipo de enlace existente entre las moléculas de aditivo y los cristales de la sal en cuestión.

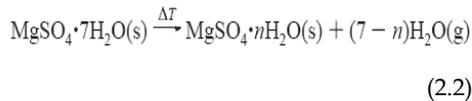
La deshidratación se llevó a cabo en corriente de aire (100 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>). La muestra se llevó de 25 °C hasta 500 °C a una velocidad de calentamiento de 5 K min<sup>-1</sup>. En cada medida, en torno a 40 mg de muestra fueron pesados en

un crisol de platino, y se registraron datos de pérdida de peso a intervalos de tiempo regulares. Conjuntamente, se realizaron análisis de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de los gases emitidos durante la deshidratación térmica de las sales hidratadas y/o la eventual descomposición térmica de los aditivos orgánicos adsorbidos. Para ello se utilizó un espectrómetro Nicolet 550. Para llevar a cabo análisis cinéticos del proceso de deshidratación, se realizaron ensayos adicionales de termogravimetría utilizando varias velocidades de calentamiento ( $\beta = 1, 3, \text{ y } 5 \text{ K min}^{-1}$ ) en atmósfera inerte de nitrógeno (100 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>). Esta atmósfera inerte se utilizó para asegurar que no hay oxidación de los aditivos orgánicos durante la descomposición térmica de la sal. Para minimizar los efectos de masa, en estos ensayos se usaron en torno a 5 mg de muestra.

##### - *Análisis cinético: teoría y cálculos*

Como la descomposición térmica de un sólido ocurre como una reacción heterogénea, el análisis cinético de estas reacciones debe tener en cuenta varios fenómenos, como la reacción química, la transferencia de masa y calor y los cambios físicos en el sólido. La mayoría de los métodos desarrollados para describir la cinética de la descomposición térmica de un sólido consideran dos simplificaciones: (i) la temperatura en cualquier punto del sólido es la misma que en el fluido externo en contacto con el sólido en

cualquier momento y (ii) el proceso que controla la velocidad de reacción no cambia durante la transformación (Romero Salvador y García Calvo, 1992). En este caso, la reacción estudiada, que incluye varias etapas intermedias como ya ha sido descrito en la bibliografía en repetidas ocasiones (Heide, 1969; Popescu et al, 1988), viene descrita por la ecuación



La fracción deshidratada,  $\alpha$ , se calcula usando la ecuación

$$\alpha = \frac{m_i - m_t}{m_i - m_f} \quad (2.3)$$

donde  $m_i$  y  $m_f$  son la masa inicial y final en miligramos, respectivamente, y  $m_t$  es la masa a un tiempo dado  $t$ . Se puede realizar una descripción cinética adecuada de la reacción en términos del modelo de reacción y los parámetros de Arrhenius con la ecuación (Vecchio et al, 2005)

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_d(T) f(\alpha) \quad (2.4)$$

donde  $k_d(T)$  es la constante cinética aparente de la reacción y  $f(\alpha)$  es el modelo de reacción. El modelo de reacción viene dado normalmente por una función empírica. En la Tabla 2.7 aparece un listado de expresiones matemáticas que aparecen en bibliografía de los distintos modelos de reacción  $f(\alpha)$  (Vyazovkin, 2000). La de-

pendencia con la temperatura de la constante cinética de la reacción se obtiene a partir de la ecuación de Arrhenius. Considerando una velocidad lineal de calentamiento  $dT/dt = \beta$ , la ecuación (2.4) resulta (Nishida et al, 2000, Vecchio et al, 2005):

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT \quad (2.5)$$

donde  $A$  es el factor preexponencial,  $E$  es la energía de activación y  $R$  es la constante de los gases. Se han utilizado distintas aproximaciones para resolver la ecuación (2.5). En concreto, los métodos de ajuste a un modelo y los métodos libres son los más aplicados en los procesos de deshidratación no isotérmica. Los métodos de ajuste a un modelo resuelven la ecuación (2.5) ajustando los datos experimentales a distintos modelos de reacción (representados por distintas funciones  $f(\alpha)$ ). Una vez seleccionado el modelo que mejor ajusta los datos, se pueden calcular los parámetros cinéticos ( $A$  y  $E$ ). Estos métodos dan muy buenos ajustes de datos tanto isotérmicos como no isotérmicos, pero dan lugar a valores poco precisos de los parámetros cinéticos en el caso de procesos no isotérmicos (Vyazovkin, 1999). De hecho, los datos experimentales obtenidos a una única velocidad de calentamiento pueden ser ajustados por varios modelos, obteniéndose valores de los parámetros cinéticos que pueden variar, de uno a otro modelo, en un or-

Tabla 2.7. Clasificación de los modelos de reacción  $f(\alpha)$ .

Mecanismo	Símbolo	$f(\alpha)$
<b>(1) Curvas <math>\alpha</math>-T sigmoidales</b>		
(a) Ecuación de Prout-Tompkins	<b>B<sub>1</sub></b>	$\alpha(1 - \alpha)$
<b>(1.1) Nucleación y crecimiento</b>		
(a) Nucleación aleatoria -Ecuación de Avrami-Erofeev (I)	<b>A<sub>2</sub></b>	$2(1 - \alpha)(-\ln(1 - \alpha))^{\frac{1}{2}}$
(b) Nucleación aleatoria -Ecuación de Avrami-Erofeev (II)	<b>A<sub>3</sub></b>	$3(1 - \alpha)(-\ln(1 - \alpha))^{\frac{2}{3}}$
(c) Nucleación aleatoria -Ecuación de Avrami-Erofeev (III)	<b>A<sub>4</sub></b>	$4(1 - \alpha)(-\ln(1 - \alpha))^{\frac{3}{4}}$
<b>(2) Curvas <math>\alpha</math>-T aceleratorias</b>		
(a) Ley exponencial	<b>E<sub>1</sub></b>	$\alpha$
<b>(3) Curvas <math>\alpha</math>-T deceleratorias</b>		
<b>(3.1) Orden de reacción</b>		
(a) Primer orden	<b>F<sub>1</sub></b>	$(1 - \alpha)$
(b) Segundo orden	<b>F<sub>2</sub></b>	$(1 - \alpha)^2$
(c) Tercer orden	<b>F<sub>3</sub></b>	$0.5(1 - \alpha)^3$
<b>(3.2) Mecanismo de difusión</b>		
(a) Transporte en una dimensión	<b>D<sub>1</sub></b>	$1 / 2\alpha$
(b) Transporte en dos dimensiones (geometría cilíndrica)	<b>D<sub>2</sub></b>	$[-\ln(1 - \alpha)]^{-1}$
(c) Difusión en tres dimensiones, geometría esférica - ecuación de Jander	<b>D<sub>3</sub></b>	$(3/2)(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}})$
(d) Difusión en tres dimensiones, geometría esférica - ecuación de Ginstling-Brounshtein	<b>D<sub>4</sub></b>	$(3/2)((1 - \alpha)^{\frac{-1}{3}} - 1)^{-1}$
<b>(3.3) Reacción en la interfase</b>		
(a) Dos dimensiones (geometría cilíndrica)	<b>R<sub>2</sub></b>	$2(1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}$
(b) Tres dimensiones (geometría esférica)	<b>R<sub>3</sub></b>	$3(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}$

den de magnitud (Vecchio et al, 2005). Es más, estos métodos dan un único valor de la energía de activación para todo el proceso, sin tener en cuenta la naturaleza compleja de los procesos en estado sólido, que a menudo transcurren en varias etapas (Vyazovkin, 2000; Burnham, 2000).

Por otra parte, los *métodos libres o isoconversionales* son una aproximación que proporciona información cinética fiable a partir de datos no isotérmicos (Vyazovkin y Lesnikovich, 1999). Estos métodos se han aplicado aquí a la deshidratación no isotérmica (realizada mediante TGA) de cristales de epsonita. La premisa en que se basan estos métodos isoconversionales es que el modelo de reacción no depende de la velocidad de calentamiento (Vyazovkin y Lesnikovich, 1988).

En este caso, el análisis cinético de los datos de TGA se realizó usando dos métodos isoconversionales: el método integral de Flynn, Wall, y Ozawa (FWO) y el método no lineal propuesto por Vyazovkin (VYA) (Vyazovkin y Dollimore, 1996). Estos métodos dan un valor de  $E$  para cada valor de conversión  $\alpha$  ( $E_\alpha$ ) que es independiente del modelo de reacción. Se eligieron 100 valores equidistantes de  $\alpha$  para los cálculos isoconversionales para cada velocidad de calentamiento  $\beta$ . Los valores de  $T$  correspondientes a cada valor de  $\alpha$  ( $T_\alpha$ ) se determinaron mediante interpolación no lineal. Los valores de  $(d\alpha/dT)$  fueron

calculados y suavizados para cada conjunto de valores de  $\alpha - T$ .

El método de FWO consiste en medir las temperaturas correspondientes a una serie de valores fijos de  $\alpha$  seleccionados para los experimentos llevados a cabo a distintas velocidades de calentamiento  $\beta$  y representar  $\ln(\beta)$  frente a  $T_\alpha$ . La pendiente de esta representación es  $-E_\alpha/R$ .

Según el método VYA para un conjunto de  $n$  experimentos llevados a cabo a distintas velocidades de calentamiento, la energía de activación puede determinarse a cualquier valor de  $\alpha$  encontrando el valor de  $E_\alpha$  que hace mínima la función

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{I(E_\alpha, T_{\alpha,i})\beta_j}{I(E_\alpha, T_{\alpha,j})\beta_i} \quad (2.6)$$

en la que la integral de temperatura es

$$I(E_\alpha, T_\alpha) = \int_0^{T_\alpha} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT \quad (2.7)$$

Los valores de  $I(E_\alpha, T_\alpha)$  se calcularon utilizando la aproximación de Senum-Yang con  $x = -E/R \cdot T$

$$I(E_\alpha, T_\alpha) \approx p(x) = \frac{\exp(-x)(x^2 + 10x + 18)}{36x + 24} \quad (2.8)$$

El proceso de minimización se repite para cada valor de  $\alpha$  para encontrar la dependencia de la energía de activación con el valor de la conver-

sión (Vyazovkin y Dollimore, 1996). Se usó el método propuesto por Vyazovkin y Lesnikovich (1988) para estimar el valor del factor preexponencial ( $A_\alpha$ ) tanto en el método de FWO como en el método de VYA. Este método se basa en la ecuación

$$\ln A = a \times E + b \quad (2.9)$$

que permite obtener el valor de  $A_\alpha$  una vez determinado el valor de la energía de activación. Considerando esta dependencia, los parámetros de Arrhenius fueron calculados a partir de la ecuación

$$\ln \left[ \left( \frac{d\alpha}{dT} \right) \beta f(\alpha)^{-1} \right] = \ln A_\alpha - \frac{E_\alpha}{RT_\alpha} \quad (2.10)$$

que es la forma linealizada de la ecuación (2.5). Así, los pares  $\ln(A_\alpha)$  y  $E_\alpha$  fueron usados para determinar los parámetros  $a$  y  $b$  de la ecuación (2.9). Para un proceso simple, tanto  $A_\alpha$  como  $E_\alpha$  serán constantes durante todo el proceso de transformación, mientras que para un proceso complejo, con múltiples etapas, ambos serán dependientes de  $\alpha$ .

### 2.9.5. Análisis de la deshidratación de sales *in situ* mediante ESEM

En este caso, se utilizó una pletina de calentamiento acoplada al ESEM descrito en el apartado 2.8. Ello permitió el estudio de la deshidratación de cris-

tales individuales de epsomita *in situ* y a gran magnificación. Esta pletina está refrigerada con agua y dispone de un controlador de alta temperatura y un termopar tipo K para registrar la temperatura. Se usó un detector de electrones secundarios de alta temperatura con una apertura limitadora de la presión, montada directamente sobre la muestra en la pletina de calentamiento. Durante el calentamiento se fijó la distancia detector-muestra en 10 mm y la presión de vapor de agua en la cámara del ESEM fue 2.5 Torr. Estas condiciones en la cámara son equivalentes a unas condiciones ambientales de 20 °C y 15 % RH.

El tamaño de los cristales de epsomita estudiados es del mismo rango de los usados en los análisis de TGA/DSC y XRTD. La muestra se fijó al portamuestras de alúmina con una fina capa de pegamento de carbono conductor, para asegurar que los cristales estaban bien fijados a la superficie del portamuestras y para mantener una conductividad térmica aceptable. No fue necesario cubrir la muestra con oro o carbono para estudiarla con el ESEM. La muestra fue calentada desde 17 °C hasta 450 °C a una velocidad media de calentamiento de 15 K min<sup>-1</sup>. La temperatura se mantuvo constante durante la adquisición de imágenes, tras un período de 15 minutos suficiente para alcanzar condiciones de equilibrio.

### 2.9.6. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Las características vibracionales de los cristales se estudiaron mediante espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier, usando un espectrómetro Nicolet perteneciente al Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Granada. Se empleó la técnica de pastillas de KBr. En este método, las muestras se muelen con KBr puro y seco en un mortero de ágata durante un minuto para evitar la deshidratación de la muestra y/o reacción con el KBr. La mezcla se prensa utilizando una prensa hidráulica hasta formar una pastilla transparente. A continuación se mide el espectro del pellet entre 400 y 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Como el KBr no absorbe en la región del infrarrojo por encima de 250  $\text{cm}^{-1}$ , se obtienen espectros de la sal sin interferencias.

### 2.10. MODELIZACIÓN MOLECULAR

Se usó el programa MSI Cerius<sup>2</sup> para modelizar la interacción aditivo-superficie del cristal. Cerius<sup>2</sup> es un programa que utiliza campos de fuerzas empíricos para calcular la energía total de los átomos (Pina et al, 2004). Se seleccionó el campo de fuerzas Universal (UFF), puesto que proporciona una parametrización versátil de un amplio número de átomos (Rappé

et al, 1992; Rappé et al, 1993; Casewit et al, 1992a y b).

UFF es un campo de fuerzas puramente diagonal y armónico. La extensión de enlaces se describe mediante un término armónico, la flexión mediante un desarrollo de Fourier cosenoidal de tres términos, y la torsión mediante desarrollos de Fourier cosenoidales. Las interacciones de van der Waals son descritas mediante un potencial Lennard-Jones, mientras que las electrostáticas por monopolos atómicos y un término colúmbico de apantallamiento dependiente de la distancia. Cerius<sup>2</sup> incluye todos estos términos en la expresión del UFF. El método de equilibrio de carga (Rappé y Goddard, 1991), que es parte del programa Cerius<sup>2</sup>, se usó para calcular la distribución de cargas dentro de las moléculas de inhibidor, la cual es altamente dependiente de la geometría de la molécula y de su estado de desprotonación. Es por tanto importante minimizar la estructura de la molécula antes del cálculo. Una vez minimizada usando UFF, el método de equilibrio de carga fue aplicado a las moléculas neutras. A continuación, se eliminaron los protones correspondientes, de acuerdo con el estado de desprotonación de la molécula, y la carga fue ajustada de nuevo distribuyendo la diferencia de carga uniformemente entre toda la molécula. Para cada aditivo, la principal especie iónica al pH de máxima inhibición de la cristalización fue seleccionada para modelizar

las interacciones inhibidor/superficie del cristal.

En el caso de la estructura cristalina se seleccionó el campo de fuerzas CVFF. En primer lugar, la estructura cristalina de entrada se optimizó geoméricamente (incluyendo los parámetros de la celdilla) usando este campo de fuerzas. A continuación se genera una lista de posibles caras de crecimiento y sus distancias interplanares asociadas utilizando las reglas de Donnay-Harker para las caras de crecimiento aisladas más probables. Posteriormente, la morfología del cristal se calculó utilizando distintos algoritmos incluidos en Cerius<sup>2</sup> que permiten predecir la morfología externa del cristal a partir de su estructura interna.

El objeto del cálculo de la morfología del cristal fue identificar las caras claves del crecimiento (las morfológicamente más importantes porque presentan las velocidades de crecimiento menores), así como estudiar el efecto en la morfología de los cristales de una posible adsorción de aditivos en ciertas caras de modo que se reduzca su velocidad de crecimiento.

Para el cálculo de la morfología de crecimiento y/o equilibrio se han utilizado los métodos de: (a) *Bravais, Friedel, Donnay y Harker*, (b) *energía de adhesión* y (c) *energía superficial*. El *método de Bravais, Friedel, Donnay y Harker (BFDH)* es una aproximación basada en cálculos geoméricos que usa la simetría del cristal y los pará-

metros de la celdilla para generar una lista de posibles caras de crecimiento y su velocidad de crecimiento relativa a partir de la cual la morfología del cristal puede deducirse, sin considerar parámetros energéticos. Asumiendo que el crecimiento tiene lugar mediante la adición de sucesivos planos de crecimiento, y si no se tienen en cuenta los efectos energéticos, la facilidad para añadir un plano es proporcional a su grosor. Por tanto, cuanto más grueso sea un plano, más lento crece y por tanto menor distancia al centro del cristal presenta, con lo que, como consecuencia, existe una mayor probabilidad de que se desarrolle en el cristal. Por ello, las caras de mayor desarrollo serán aquellas de índices (*hkl*) más sencillos (hipótesis de Bravais). El *método de la energía de adhesión (AE)* se basa en el cálculo de la energía liberada cuando una unidad de crecimiento es añadida a un plano para predecir la morfología de crecimiento de un cristal. Este método puede predecir la morfología de crecimiento de un cristal de una forma más precisa que el anterior, ya que tiene en cuenta las energías involucradas en el proceso. La velocidad de crecimiento de una cara de un cristal es proporcional a la energía de adhesión en ésta de una unidad de crecimiento (átomo o molécula). Es decir, las caras con energías de adhesión más bajas serán las de crecimiento más lento y por tanto las morfológicamente más importantes. Este modelo supone que la superficie

es una terminación perfecta del interior del cristal y que no tiene lugar ninguna relajación. Ambos métodos predicen la velocidad relativa de crecimiento de las posibles caras de un cristal. Por el contrario, el método de la *energía superficial* (Gibbs y Wulff) (SE) predice la morfología de crecimiento de equilibrio que minimiza la energía superficial total del cristal, determinando la energía superficial de las caras más relevante. Ésta morfología es calculada a 0 K. Se presupone también que no tiene lugar ninguna relajación de la superficie. La energía superficial calculada es una media entre la de las superficies con índices de Miller  $\{h\ k\ l\}$  y  $\{-h\ -k\ -l\}$ . Esta última restricción es importante para las estructuras cristalinas que no tienen un centro de simetría.

El ajuste estereoquímico de los aditivos en la superficie del cristal fue modelado en varios pasos. Primero, se crearon celdillas bidimensionales a partir de la celdilla unidad para un plano ( $hkl$ ) determinado (plano de corte). Esta celda de superficie se extendió a continuación hasta un bloque de nueve celdas. Entonces se midió el espaciado entre átomos vecinos en diferentes caras del cristal y, a continuación, las distancias entre los distintos grupos funcionales desprotonados del aditivo. Finalmente, el ajuste estereoquímico con planos específicos del cristal fue comprobado reemplazando dos grupos sulfato o nitrato por dos grupos funcionales del aditivo o me-

dante el enlace de dos grupos funcionales del aditivo a: (a) dos cationes del cristal o (b) dos átomos de H del agua de hidratación. Un grado de desajuste por encima del 1% fue considerado como no aceptable.

### 2.11. ESTUDIO DE INTERACCIÓN QUÍMICA SOLUCIÓN SALINA/SUSTRATO PÉTREO

Con objeto de estudiar la posible interacción química entre las soluciones salinas y el material pétreo, se llevaron a cabo ensayos que consistieron básicamente en la puesta en contacto de soluciones saturadas de sulfato sódico y magnésico, con cristales de calcita. Ésta (*raw calcite*, RC) fue pre-acondicionada mediante agitación durante 24 horas en agua doblemente desionizada a temperatura ambiente (25 °C). Después de un periodo de equilibrio de 24 horas, la suspensión fue filtrada y el sólido envejecido (*aged calcite*, AC) fue recogido y secado durante la noche a 110 °C para ser usado en los experimentos. Este tipo de acondicionamiento o envejecimiento se ha efectuado para eliminar posibles artefactos debidos a la existencia de defectos en la calcita que pueden falsear los datos de disolución de carbonatos (Rouff et al, 2002). La calcita se caracterizó mediante difracción de rayos X, adsorción de N<sub>2</sub>, microscopía electrónica de barrido (técnicas descritas con anterioridad), microscopía electrónica de transmisión (ver apar-

tado 2.11.5) y fluorescencia de rayos X (XRF). La caracterización mediante XRF se realizó utilizando un espectrómetro Bruker modelo S4 Pioneer, equipado con el software Spectraplus y empleando un método semicuantitativo de Si, perteneciente al Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (Consejo Superior de Investigaciones Científicas).

Los resultados de la caracterización de la calcita utilizada en los experimentos se presentan en la Tabla 2.8 y en las Figuras 2.21 y 2.22. Los análisis mediante difracción de rayos X confirmaron que la muestra estaba compuesta por una sola fase de  $\text{CaCO}_3$  (calcita). El análisis químico (Tabla 2.8) es coherente con los resultados de XRD. Los análisis mediante SEM y TEM (Figs. 2.21 y 2.22) mostraron cristales con morfologías típicas romboédricas, con tamaños de partícula comprendidos entre 100 y 150  $\mu\text{m}$ , mientras que mediante el microanálisis EDX de los granos se detectaron únicamente picos de Ca, C y O. En el proceso de envejecimiento se observó un aumento del tamaño de los cristales a partir de la disolución de los más pequeños (efecto muy conocido y denominado "Ostwald ripening"). El área superficial de la calcita original y envejecida fue de  $1.46 \pm 0.02$  y  $1.18 \pm 0.01$   $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , respectivamente. Ésta se determinó a partir de los datos de la isoterma de adsorción de  $\text{N}_2$  utilizando la linealización BET.

### 2.11.1. Experimentos macroscópicos de disolución en reactores

Se prepararon soluciones saturadas de  $\text{MgSO}_4$  y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  añadiendo sólido anhidro (Panreac, grado analítico) a agua Mili-Q (con conductividad menor de 18  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), agitando durante una hora y dejando equilibrar 72 horas a temperatura ambiente (25 °C). A dichas soluciones saturadas se añadió DTPMP, HEDP, PA y PBTC en una concentración de 30 mM. Los aditivos acidifican las soluciones, por lo que se ajustó el pH hasta 8 utilizando  $\text{Na}(\text{OH})$ . 30 mL de dichas soluciones, con y sin aditivos, se pusieron en contacto con 0.1 g de calcita en botes de vidrio cerrados de 50 mL. Se usó la calcita envejecida (AC) anteriormente descrita. Las soluciones se mantuvieron a temperatura ambiente constante (25 °C). Se llevaron a cabo dos tipos diferentes de experimentos. Los granos de calcita fueron puestos en contacto con (a) soluciones saturadas de sulfatos sódico y magnésico durante 28 días y se tomaron alícuotas de las soluciones a intervalos regulares de tiempo para análisis de  $\text{Ca}^{2+}$ ; y (b) soluciones de sulfato sódico y magnésico en concentraciones comprendidas entre 1 y 850 mM durante 48 h. Las concentraciones de cationes (Na, Mg y Ca) en las soluciones fueron determinadas mediante espectrofotometría de absorción atómica (AAS). Todos los experimentos se llevaron a cabo por triplicado. Los dos tipos de experi-

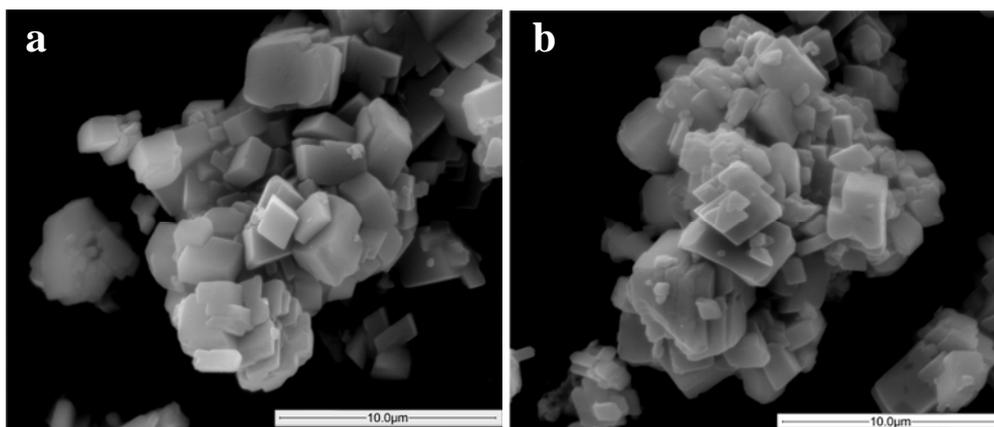


Figura 2.21. Imágenes de SEM de a) agregados de granos de calcita original (RC) y b) grano de calcita envejecida (AC).

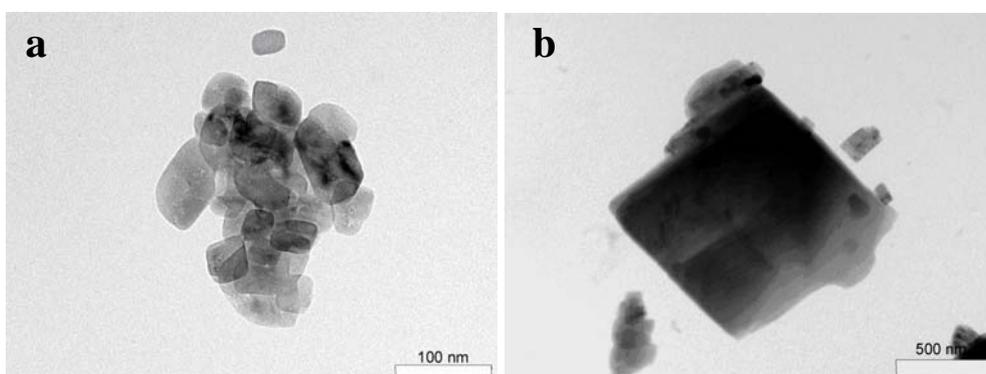


Figura 2.22. Imágenes de TEM de a) agregados de granos de calcita original (RC) y b) grano de calcita envejecida (AC).

Tabla 2.8. Composición química de la calcita utilizada en los experimentos de ataque químico determinada por FRX

CaO (% en peso)	Na <sub>2</sub> O (% en peso)	BaO (% en peso)	Mg (ppm)	Si (ppm)	Sr (ppm)
76.75	0.15	0.14	555	487	287
Al (ppm)	Fe (ppm)	Cl (ppm)	S (ppm)	Cr (ppm)	Cu (ppm)
238	146	75	68	67	58

mentos se realizaron para evaluar tanto la evolución en el tiempo de la disolución de calcita en soluciones salinas saturadas (experimento (a)) y el calcio total disuelto y los cationes adsorbidos en un tiempo determinado, para distintas concentraciones de las soluciones salinas (experimento (b)).

### 2.11.2. Experimentos con AFM

Se llevaron a cabo observaciones y medidas de la disolución de cristales de calcita usando un microscopio de fuerza atómica Nanoscope III (Digital Instruments, California, USA). Se utilizaron como sustrato superficies  $\{10\bar{1}4\}$  de calcita (Espato de Islandia) de calidad óptica de un tamaño de  $5 \times 5 \times 0.5$  mm. La frecuencia de barrido fue de 5 Hz, y las áreas escaneadas fueron  $5 \times 5$  y  $10 \times 10$   $\mu\text{m}$ . Las imágenes de AFM se obtuvieron mediante el barrido de la superficie con puntas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (radio de curvatura típico  $\sim 10$  nm). Las imágenes de altura se mejoraron usando el software de NanoScope (Version 5.12b48). Se hicieron medidas de la velocidad de propagación de los escalones de crecimiento en estas superficies a partir de imágenes en las que la superficie fue escaneada en la misma dirección a intervalos de tiempo constantes. Las soluciones salinas en concentraciones desde 0.01 mM a la saturación se pasaron por la superficie de los cristales de calcita (cara  $\{10\bar{1}4\}$ ) durante 30 minu-

tos a una velocidad de flujo de  $50 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$  con una jeringa acoplada a una célula fluida conteniendo un cristal de la muestra sellada con un aro de goma (O-ring).

Los experimentos realizados por Teng et al (1998) demostraron que a velocidades de flujo por encima de 25 mL/h se garantiza que el proceso de disolución está controlado por procesos de superficie. Antes de cada experimento de disolución, se pasó agua desionizada y solución de crecimiento estándar (0.3 mM  $\text{CaCl}_2/\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) sobre las superficies de calcita para limpiarlas y ajustar los parámetros del AFM, según la metodología de Arvidson et al (2006). Para determinar el papel de los cationes (por ejemplo,  $\text{Mg}^{2+}$ ) y los aniones (por ejemplo,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) en la disolución de calcita a escala nanométrica, se usaron cuatro sistemas salinos:  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$  y  $\text{NaCl}$ . Las soluciones se prepararon a partir de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$  y  $\text{NaCl}$  de alta pureza y se disolvieron en agua desionizada (conductividad  $< 18 \text{ m}\Omega$ ). Después de pasar 20 mL de las disoluciones por la celda de flujo, se tomaron alícuotas de las soluciones y se analizaron mediante espectrometría de masas con plasma acoplado por inducción (ICP) para determinar el contenido en  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  (Atom Scan 25 Thermo Jarrell Ash perteneciente al Institute für Mineralogie, Münster, Alemania).

### **2.11.3. Análisis de soluciones y cálculos de sobresaturación**

El pH de las soluciones se midió usando un electrodo Orion, modelo 63 tras el correspondiente calibrado con soluciones tampón estándar. El análisis de la alcalinidad se llevó a cabo mediante volumetría ácido-base de 15 mL de solución. El punto final de la valoración se calculó usando la función Gran (Stumm y Morgan, 1981). La concentración total de calcio, sodio y magnesio en solución se determinó mediante espectrofotometría de absorción atómica (AAS) usando un espectrofotómetro Perkin-Elmer 5100 con atomizador de llama de aire-acetileno perteneciente al Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada. La concentración de sulfatos fue determinada mediante turbidimetría utilizando el protocolo estándar (ASTM D 516-90). El índice de saturación con respecto a las posibles fases minerales presentes en el sistema se calculó utilizando el programa PHREEQC, que utiliza ecuaciones de Pitzer, necesarias para los cálculos en soluciones con concentraciones superiores a 1 M (Parkhurst y Appelo, 1999).

### **2.11.4. Estudio mediante SEM**

Mediante microscopía electrónica de barrido se realizó el análisis de las texturas de los granos de calcita después del contacto con las soluciones

salinas. Se usó en este caso un microscopio de emisión de campo JEOL JSM 6300F del Institute für Mineralogie (Münster, Alemania). Previamente, las muestras en polvo se fijaron a los portamuestras con cinta adhesiva de carbono para a continuación cubrirlas con una fina película de carbono para su observación al SEM. También se llevaron a cabo microanálisis EDX de las muestras.

### **2.11.5. Estudio mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

La imagen en el TEM se genera cuando un haz de electrones condensado a través de una serie de lentes electromagnéticas se proyecta sobre una muestra muy delgada situada en una columna de alto vacío. Los electrones del haz atraviesan la muestra o bien chocan con los átomos de la misma. El TEM permite obtener información estructural específica de la muestra según las pérdidas específicas de los diferentes electrones del haz. Así se pueden obtener imágenes de contraste de amplitud. El conjunto de electrones que atraviesan la muestra son proyectados sobre una pantalla fluorescente formando una imagen visible o sobre una placa fotográfica registrando una imagen latente, de forma que se puede evaluar detalladamente la estructura de la muestra proporcionando imágenes de hasta del orden cientos de miles de aumento. Asimismo, se puede realizar microanálisis EDX que permi-

ten determinar la composición elemental de una muestra.

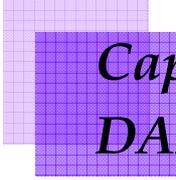
Antes del estudio de las muestras utilizando el TEM, los granos de calcita fueron dispersados en etanol, sonificados durante 15 segundos, y depositados sobre rejillas de cobre recubiertas de carbono. Este estudio se realizó utilizando una apertura de objetivo de 40  $\mu\text{m}$ , seleccionada porque permite alcanzar un compromiso de calidad entre las imágenes de amplitud y contraste de fase. Las imágenes de difracción de electrones de áreas seleccionadas (SAED) fueron tomadas utilizando una apertura de objetivo de 10  $\mu\text{m}$ . Esta apertura permite el registro de la difracción de un área circular de 0.5  $\mu\text{m}$  de diámetro. Los análisis se llevaron a cabo utilizando un microscopio electrónico de transmisión PHILIPS CM20 con voltaje de aceleración de 200 kV y dotado de un sistema EDAX de microanálisis mediante dispersión de energía de Rayos X (EDX), que permite realizar análisis tanto cualitativos como cuantitativos de áreas de muy reducido tamaño. El equipo utilizado pertenece al Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada.

## 2.12. APLICACION DE TRATAMIENTOS IN SITU

Una vez seleccionados los inhibidores de cristalización y el método de aplicación más idóneo, basándose fundamentalmente en los resultados de los

ensayos de cristalización tanto macroscópicos (en cristalizadores de vidrio y en probetas de piedra) como microscópicos, se procedió a su ensayo a pequeña escala en el Monasterio de San Jerónimo. Dentro del área piloto se delimitaron dos zonas de 25x30 cm: una para aplicación de los inhibidores y otra como control, donde únicamente se aplicó agua desionizada. Previamente a la aplicación, se barrieron con un pincel ambas zonas, recogiendo todo el material desprendido para su posterior análisis mediante XRD y cuantificación. Dicho análisis se efectuó a intervalos regulares de 6 meses, durante el año y medio posterior a la aplicación in situ.





*Capítulo 3. EVALUACIÓN DE  
DAÑOS POR SALES: CASO  
PRÁCTICO*



### 3. EVALUACIÓN DE DAÑOS POR SALES: CASO PRÁCTICO

#### ABSTRACT

*San Jerónimo Monastery (Granada, Spain) was selected as the most appropriate case study in the city for indoors salt weathering and for on-site testing of crystallization inhibitors treatment due to the extreme development of salts affecting calcarenite (as well as renders covering the stone blocks) in the main chapel interior, near the altarpiece. The monastery was built during the first half of the 16th century in a simple gothic style and is used nowadays as a church and also it is housing a community of nuns. Several restorations or maintenance interventions have been performed in the past, the last one in 2004. Multiple methodologies have been used as in an integrated approach to the study of salt damage affecting this building. At different dates, salts were collected (efflorescence and drilling samples) at different heights and depths in order to determine moisture and salt distribution. A damage survey of the test area was also performed. Environmental monitoring data collected at the site were downloaded. The investigations at S. Jerónimo yielded a large amount of information, which when combined gave a coherent picture of the dynamic relationship between the condition of the stone, the activity of soluble salts, and the environmental conditions. Efflorescences were found on the interior walls of the main chapel, on both sides of the altarpiece and in the upper level. The right side of the altarpiece was chosen as pilot area for monitoring of the distribution and evolution of salts in height and depth in the interior of the main chapel of San Jerónimo Monastery. Within the collected efflorescences, the majority of salts found were magnesium sulfate (hexahydrate or epsomite, depending on the season –rainy or drought periods) and minor amounts of gypsum, sodium sulfate, nitrates and chlorides. The comparison of empirical observations with quantitative analytical data clearly showed that the most probable damage events take place in the seasonal change from summer to fall. The time evolution of total salt concentration in vertical profiles between years 2004 and 2005 points out that there is a vertical movement of the saline solution. The driving force is assumed to be mainly capillary rise, although other sources (i.e. irrigation) were also detected. The results of this study show that the sampling depth, location, and conditions of exposure affect the salt content of the samples – and all of them need to be assessed prior to undertaking treatment testing and assessment. Indeed, the outcome of this study extends beyond the particular problems at S. Jerónimo, since it serves as a valuable model for optimising site assessment methods.*

### 3.1. ANTECEDENTES HISTÓRICOS

#### 3.1.1. *Fundación y arquitectura*

El conjunto monumental del Monasterio de San Jerónimo fue construido a principios del siglo XVI en un estilo gótico isabelino sencillo. Consta de distintas dependencias relacionadas entre sí: la Iglesia, el claustro primero, el claustro segundo (de clausura) y el compás. A estos cuatro elementos principales se adosan el resto de las dependencias. Las plantas suelen tener dos cuerpos, aunque en el caso de la Iglesia es de tres. Entre los pilares de la única nave de la Iglesia, con cabecera semioctagonada (ábside), se abren cuatro capillas a cada lado. El exterior de la Iglesia se divide en dos cuerpos coronados por un cimborrio. En el borde de cada cuerpo hay una cornisa, y entre el segundo cuerpo y el cimborrio existe un canal perimetral de desagüe de aguas con gárgolas.

Este Monasterio tuvo sus antecedentes en el Convento de Santa Catalina, donado por los Reyes Católicos a los monjes jerónimos en la cercanía de la ciudad de Santa Fe, el mismo año de la ocupación de Granada, que posteriormente fue trasladado a Granada, al lugar que actualmente ocupa el Hospital de San Juan de Dios. En 1504 los Reyes Católicos dispusieron que el Monasterio se edificase en un lugar inmediato, que fue ocupado por los

monjes en 1521. Formando ángulo con el Monasterio está la Iglesia, en la cual se realizaron los distintos muestreos. Ya estaba comenzada en 1513. Se sabe que en 1519 estaba acabado el claustro grande o primero, y al año siguiente el segundo claustro (de clausura), pero no fue hasta 1525 cuando la viuda del Gran Capitán se comprometió a terminarla. Se encargó de la obra Jacobo Florentino al que sucedió Diego de Siloé, durante quince años (Cardell, 1998).



**Figura 3.1.** Plano del Monasterio de San Jerónimo (modificado de Cardell, 1998).

Durante la invasión napoleónica (1810-1812) se convirtió en cuartel de caballería y depósito de grano. La posterior exclaustración de los monjes en 1835 con la ley de Desamortización de Mendizábal lo sumió en un abandono casi total. En 1867 fue declarado

monumento nacional histórico-artístico, a pesar de lo cual continuó cumpliendo su función como cuartel de infantería, después de caballería y por último de ingenieros. En 1973 el Monasterio fue restituido a la Orden Jerónima y el 1 de Julio de 1977 fue ocupado por la comunidad de monjas jerónimas del Convento de Santa Paula (Cardell, 1998).

### **3.1.2. Pinturas murales**

Las pinturas murales de la Iglesia datan del siglo XVIII, así como las esculturas policromadas situadas en la parte superior del altar. En ambos casos, se aplicaron directamente sobre las calcarenitas preparaciones de yeso e imprimaciones de arcillas, sin ningún otro tipo de protección. La pintura mural fue realizada según la técnica del fresco seco, lo que sugiere que están representados en las mismas varios autores o períodos. Esta hipótesis se ve apoyada por el uso ocasional de amarillo de cromo, que sólo se comercializó a partir de 1797. Las esculturas fueron policromadas mediante la técnica del temple (Cardell-Fernández y Rodríguez-Gordillo, 2003).

### **3.1.3. Restauraciones previas**

A lo largo de los años, se han realizado varias restauraciones o intervenciones en el Monasterio. La primera intervención de la que hay constancia

en la literatura fue llevada a cabo entre 1916 y 1920 por Fernando Wilhelmi. Entre 1957 y 1977 se llevó a cabo la demolición de los elementos añadidos en los siglos previos, restauración de los tejados y reestablecimiento de la línea original de entrada y reconstrucción de la torre. El arquitecto a cargo de los trabajos de conservación fue Antonio Dalmases Megías. En 1989, se llevó a cabo una intervención con el objeto de proteger el Monasterio contra el fuego. En 1997, se realizó una limpieza y se aplicó un mortero de cemento en las habitaciones localizadas a ambos lados del altar mayor de la Iglesia del Monasterio, con graves problemas de sales. Finalmente, en 2004 se llevó a cabo la restauración del altar mayor.

## **3.2. RESULTADO DEL ESTUDIO PREVIO AL TRATAMIENTO**

Se encontraron eflorescencias en los muros interiores de la Iglesia del Monasterio, a ambos lados del altar mayor así como en los niveles superiores. La parte derecha del altar fue elegida como zona piloto para monitorizar la distribución y evolución de las sales en altura y en profundidad en el interior de la Iglesia (Figura 3.1). El programa de muestreo, realizado conjuntamente con los equipos del Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico (IAPH, Sevilla), Instituto de Arqueología del University College of London (UCL, Reino Unido) y el Depar-

tamento de Investigación de Edificación y Construcción del Netherlands Organisation for Applied Scientific Research (TNO, Holanda), se inició en Septiembre de 2004 con las siguientes tareas:

- Documentación de los fenómenos de daño por sales.
- Instalación y calibración del equipo de monitorización ambiental.
- Muestreo de las eflorescencias.
- Toma de muestras a distintas profundidades (hasta 20 cm) y alturas (hasta 2 m) para determinar el contenido en humedad y sales.
- Toma de muestras de la capa exterior (1 cm) para determinar la distribución de sales en superficie.

Tras esta primera tarea de documentación y toma de muestras, se efectuaron una serie de muestreos periódicos con fechas de Diciembre de 2004, Marzo, Junio, Octubre y Diciembre de 2005, Marzo, Junio, Octubre y Diciembre de 2006 y Enero 2007, en los que se llevaron a cabo las siguientes tareas:

- Documentación de los fenómenos de daño por sales.
- Descarga de los datos de monitorización ambiental.
- Muestreo de las eflorescencias.
- Toma de muestras de la capa exterior (1 cm) para determinar la distribución de sales en superficie.

Adicionalmente, en la visita de Junio de 2006, se tomaron muestras a distintas profundidades y alturas para determinar el contenido en humedad

y sales, de igual forma que se hizo en la primera visita al monumento. Finalmente, en Mayo de 2007, se procedió a la retirada del equipo de monitorización ambiental, tras haber descargado los datos correspondientes al periodo Enero-Mayo de 2007.

### 3.2.1. Documentación de daños

El Monasterio de San Jerónimo fue elegido como edificio objeto de estudio, ya que, como pudo constatarse durante los distintos muestreos realizados, es uno de edificios históricos de Granada con mayores problemas de sales, tanto en el exterior (Figura 3.2) como en el interior (Figura 3.3).



Figura 3.2. Exterior del Monasterio de San Jerónimo (imagen de van Hees, R.)

En la parte baja de los muros se observa la construcción primitiva hecha con grandes trozos de piedra caliza de Sierra Elvira y travertinos de Alfacar (Gallego Burín, 1982), encontrándose algunos bloques de caliza gris con nódulos de sílex (Gómez-Moreno González, 1892). A partir del tercio superior del primer cuerpo hasta el cimborrio, la construcción es en su mayoría de calcarenita. El área dañada por sales se localiza tanto en el exterior como en el interior del muro del ábside, y a ambos lados del mismo. En el exterior, los principales fenómenos de alteración que sufre la calcarenita son eflorescencias, fragmentación, pérdida de material y desplazados (Figura 3.4).

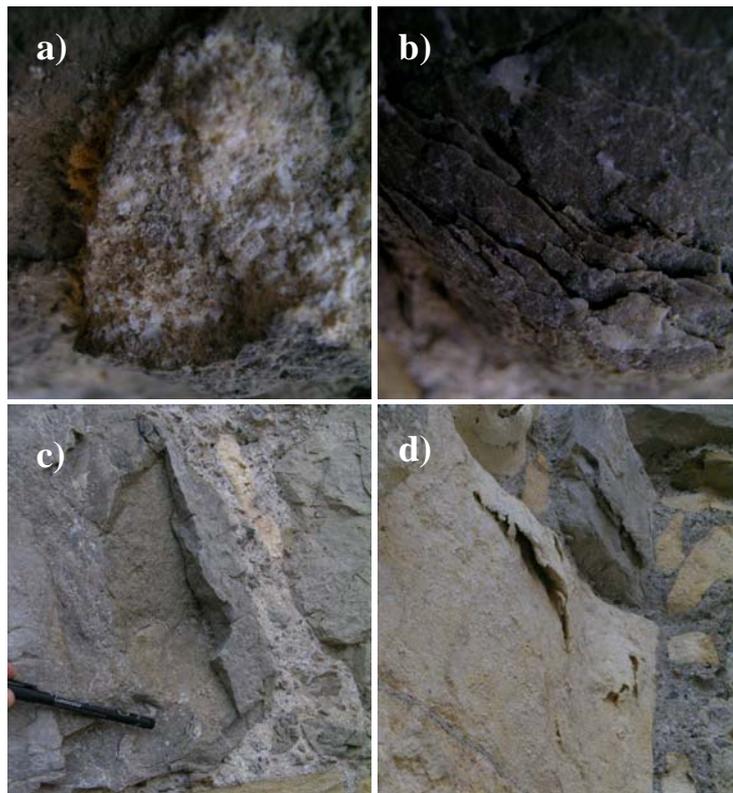
En el interior, aparecen daños hasta una altura de unos 200 cm en las estancias y arcos adosados a ambos lados del altar mayor (Figura 3.5). En la estancia situada al este, la totalidad del revoco aplicado un año antes del comienzo del estudio, aparece afectado por problemas graves de deterioro hasta la altura anteriormente indicada. El revoco aplicado, que parece ser de cemento gris Pórtland, fue posiblemente utilizado con el fin de maquillar los efectos de la humedad y las sales, pero parece haber agravado el problema (Figura 3.6). Aparece desprendido del sustrato de calcarenita como consecuencia del crecimiento de subeflorescencias, y además está tapiado por eflorescencias.

En el lateral oeste del ábside, seleccionado como área piloto para la monitorización continua de las eflorescencias salinas así como para la aplicación de los tratamientos con inhibidores de cristalización, la totalidad de la pintura mural existente se ha desprendido, quedando el material constructivo a la vista y sólo permanece una pequeña parte en la base del pilar.



**Figura 3.3.** Vista interior de la Iglesia del Monasterio de San Jerónimo.

En las zonas superiores del interior de la Iglesia hay un desarrollo masivo de eflorescencias en las pinturas murales que decoran las paredes (Fi-



**Figura 3.4.** Fenómenos de alteración observados en el exterior del Monasterio: a) eflorescencias, b) fragmentación, c) pérdida de material, d) desplazado.



**Figura 3.5.** Eflorescencias y pérdidas de material en la estancia situada a la derecha del altar mayor, en el interior de la Iglesia del Monasterio de San Jerónimo.



**Figura 3.6.** Revoco de cemento Pórtland aplicado en 2003 en la estancia situada a la izquierda del altar mayor de la Iglesia del Monasterio de San Jerónimo. Nótese los problemas de humedades y sales que han hecho que parte del revoco se desprenda.



**Figura 3.7.** Eflorescencias en las pinturas murales del cuerpo superior de la Iglesia del Monasterio de San Jerónimo.



**Figura 3.8.** Pérdida de material de las esculturas del cuerpo superior de la Iglesia del Monasterio de San Jerónimo.

gura 3.7). Asimismo, también se observó la presencia de sales en la base de algunas esculturas ubicadas en el corredor que bordea la parte alta de la nave de la Iglesia. En algunos casos, los daños debidos a la presencia de tales sales hacen que las esculturas sufran el desprendimiento de las capas pictóricas e incluso pérdida del material del que están hechas (calcarenita) (Fig. 3.8). Se detectaron también problemas de desplazación de sillares de calcarenita, a través de los cuales podría percolar el agua de lluvia.

El tipo de daño es diferente según el material afectado. En el caso de la

calcarenita, ésta se ve afectada fundamentalmente por fenómenos de disgregación arenosa y/o pulverulenta y desplazados. Las piedras más duras como el mármol o la caliza gris, se ven afectadas por procesos de picado y desplazados. Los morteros y revocos sufren arenización, descamación y pérdida de cohesión.

### 3.2.2. *Registro ambiental*

Los datos de temperatura y humedad relativa recogidos por el sistema de registro ambiental (Figuras 1 a 6 en Anexo) fueron descargados trimes-

tralmente y representados gráficamente. Las condiciones ambientales registradas desde Diciembre de 2004 hasta Diciembre de 2005 revelan las siguientes características en cuanto a las condiciones ambientales en el interior y exterior del monumento (Lubelli et al, en preparación):

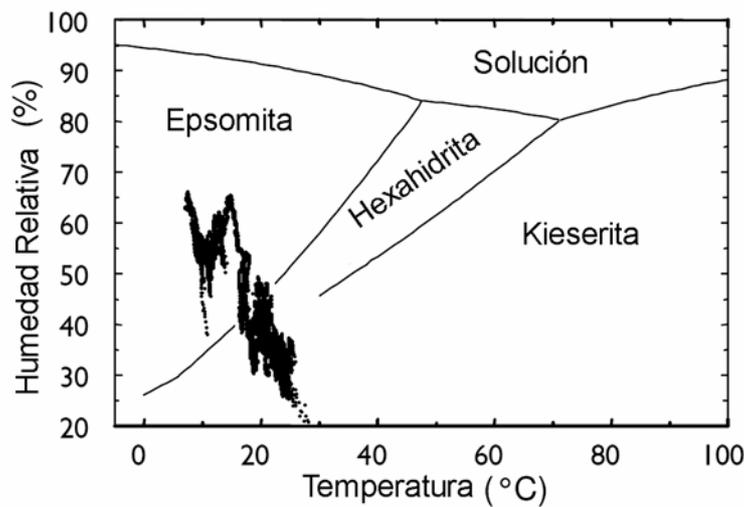
- las temperaturas internas en el Monasterio son estables entre 10 y 25 °C (el edificio no dispone de sistema de calefacción).
- la humedad relativa media fluctúa en torno al 45-50 %.
- el edificio muestra un buen amortiguamiento térmico, pero no así con respecto a la humedad, lo que indica que hay un alto grado de intercambio de aire con el exterior.
- se puede hablar de cierta estratificación vertical del ambiente y de la temperatura de superficie durante los meses de verano, siendo las medidas de temperatura de la parte superior ligeramente mayores que las recogidas a nivel del suelo.
- la probabilidad de condensación es extremadamente baja a lo largo del periodo registrado, puesto que el punto de rocío es bajo.

Los resultados del segundo año de registro ambiental (2006) muestran:

- las temperaturas en zonas de interiores fueron similares a las registradas en 2005.
- la humedad relativa en el interior de la Iglesia fue mayor (alrededor del 60%) durante los meses de

primavera (abril-mayo) y después disminuyó progresivamente hasta un 30 % de junio a octubre.

- al igual que en el año previo, el edificio mostró un buen amortiguamiento térmico, pero un pobre amortiguamiento de la humedad, lo que corrobora que hay un alto grado de intercambio de aire con el exterior.
- se observó de nuevo cierta estratificación vertical de la temperatura ambiente y superficial durante los meses de verano, siendo las medidas registradas al nivel del claustro ligeramente superiores a las del nivel del suelo.
- la probabilidad de que haya condensación es, de nuevo, extremadamente baja.
- los cambios de estación dan lugar a cambios importantes en la temperatura y, sobre todo, en la humedad relativa máxima. Así, al comienzo de la primavera, la humedad relativa máxima registrada es superior al 60%, mientras que en el verano (estación seca en Granada) la humedad relativa en el interior del edificio desciende a valores por debajo del 20 %. Esto puede originar fenómenos de deliquesencia de algunas sales o mezclas de sales, así como la posterior cristalización de otras fases, lo que ocasiona daños al sustrato. La Figura 3.9 muestra el diagrama de fases del sulfato magnésico en el que se han superpuesto los datos de temperatura y humedad relativa del interior de la Iglesia de Marzo a Noviembre de



**Figura 3.9.** Diagrama de fases del sulfato magnésico (modificado de Juling, 2004) en el que se han superpuesto los datos del registro ambiental (Marzo-Noviembre 2006).

2006. En él se puede observar como se alcanzan varias veces las condiciones para que tenga lugar la transición epsomita-hexahidrita e incluso kieserita.

### 3.2.3. Caracterización de eflorescencias salinas

Los análisis mediante XRD y ESEM/EDX revelaron la presencia de sulfato magnésico (epsomita/hexahidrita) y sulfato cálcico (yeso) (Fig. 3.10). También se encontró sulfato sódico, especialmente en el lateral este del ábside (ver Anexo para difractogramas). Es interesante destacar que en el estudio previo realizado por Cardell (1998) en esta zona aparecía fundamentalmente NaCl. Posiblemente, la aplicación de un mortero de cemento Pórtland sobre estas eflorescen-

cias haya dado lugar a la aparición del sulfato sódico, debido al alto contenido en sulfatos de este compuesto. En este caso, se realizaron análisis adicionales mediante cromatografía iónica para la caracterización de las eflorescencias. Mediante estos análisis se detectó la presencia de  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{KNO}_3$  (no identificados mediante XRD, posiblemente por aparecer en una cantidad inferior al 5%).

La Figura 3.11 muestra la evolución con el tiempo y altura de la concentración total de iones presentes en el área piloto. En Septiembre de 2004, la concentración total de eflorescencias disminuye con la altura; esta tendencia se invierte en Octubre de 2005. Esto sugiere que hay movimiento vertical de las soluciones salinas y señala

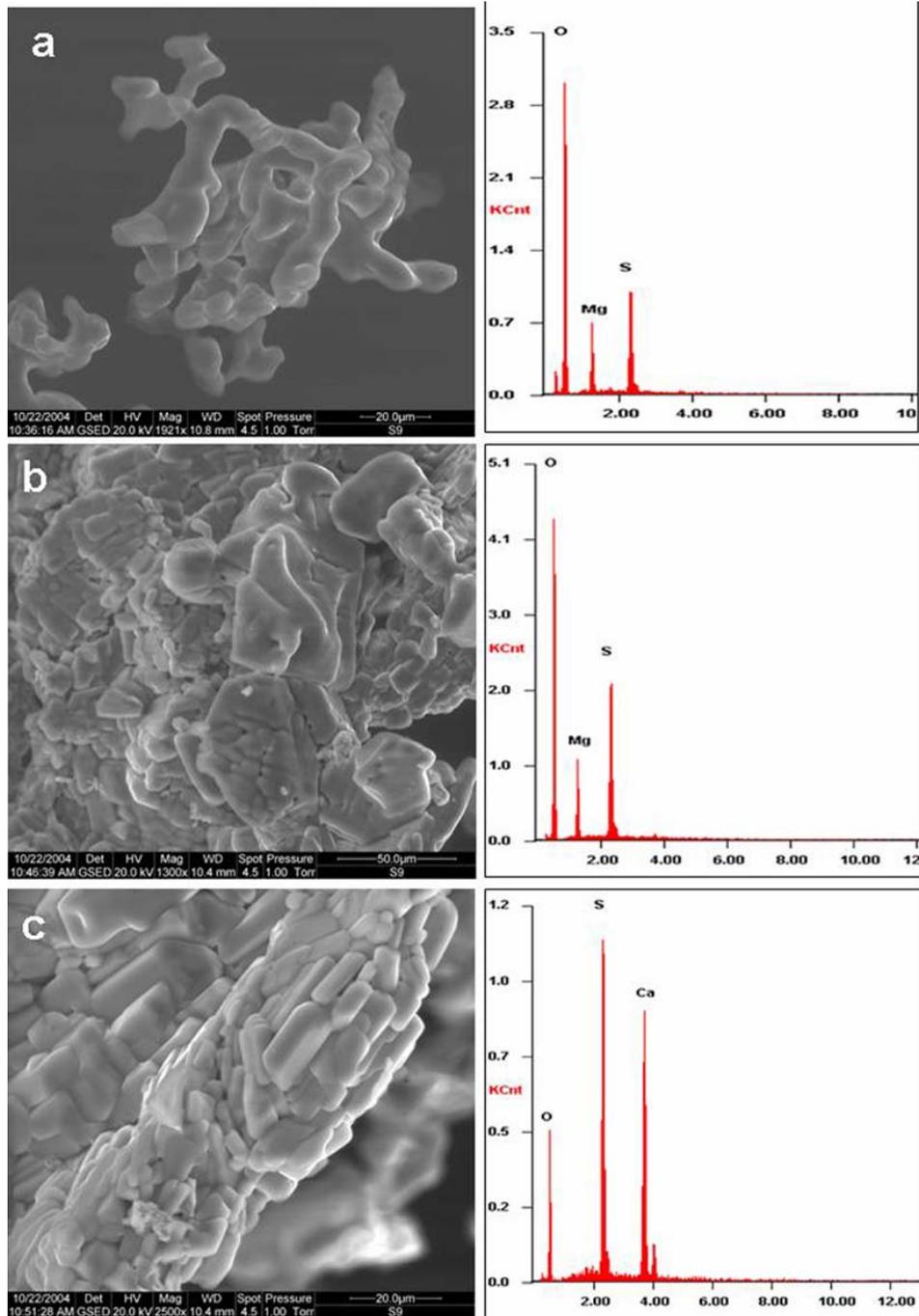


Figura 3.10. Microfotografías de ESEM y microanálisis EDX de sales: a) Sulfato Magnésico (posiblemente hexahidrita); b) Sulfato Magnésico (posiblemente epsomita); c) Sulfato Cálculo (yeso).

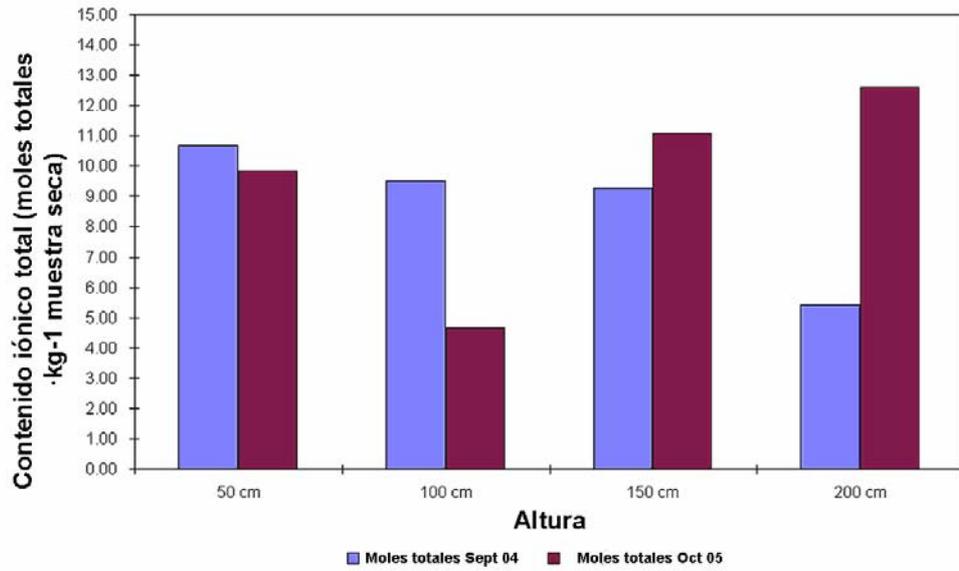


Figura 3.11. Análisis de cromatografía iónica de las eflorescencias: contenido total de iones. Datos de Lubelli et al (en preparación).

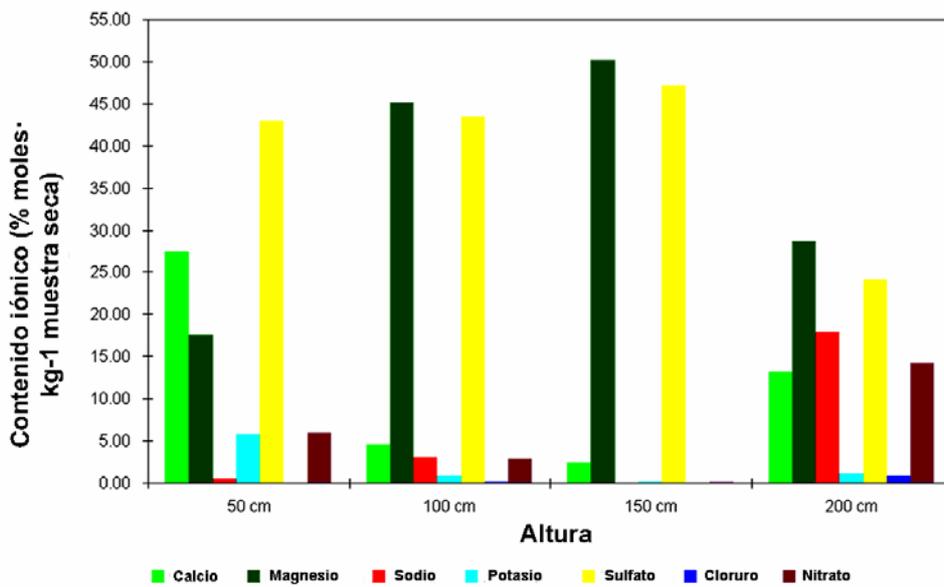


Figura 3.12. Análisis de cromatografía iónica de las eflorescencias: distribución vertical de iones (Septiembre 2004). Datos de Lubelli et al (en preparación).

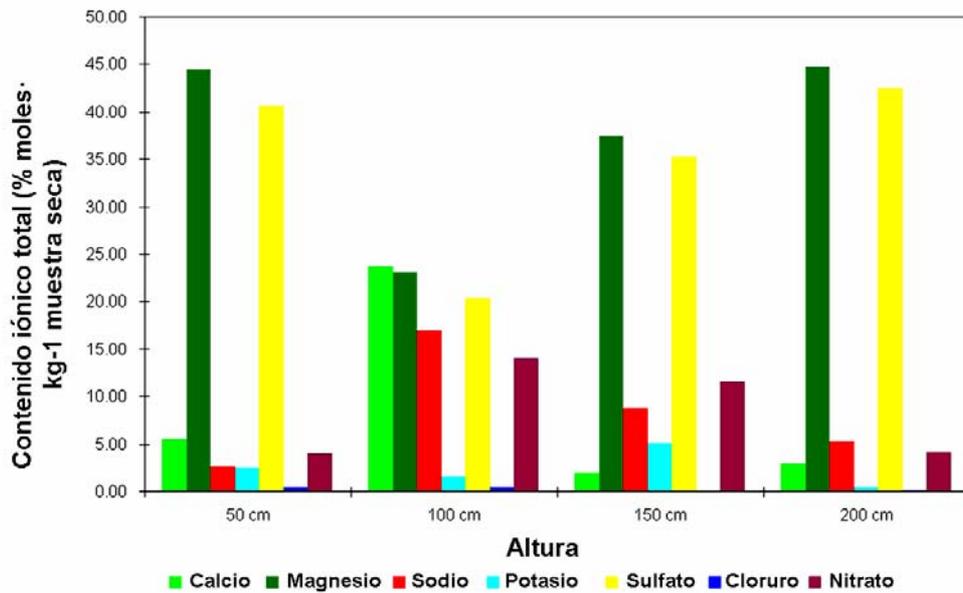


Figura 3.13. Análisis de cromatografía iónica de las eflorescencias: distribución vertical de iones (Octubre 2005). Datos de Lubelli et al (en preparación).

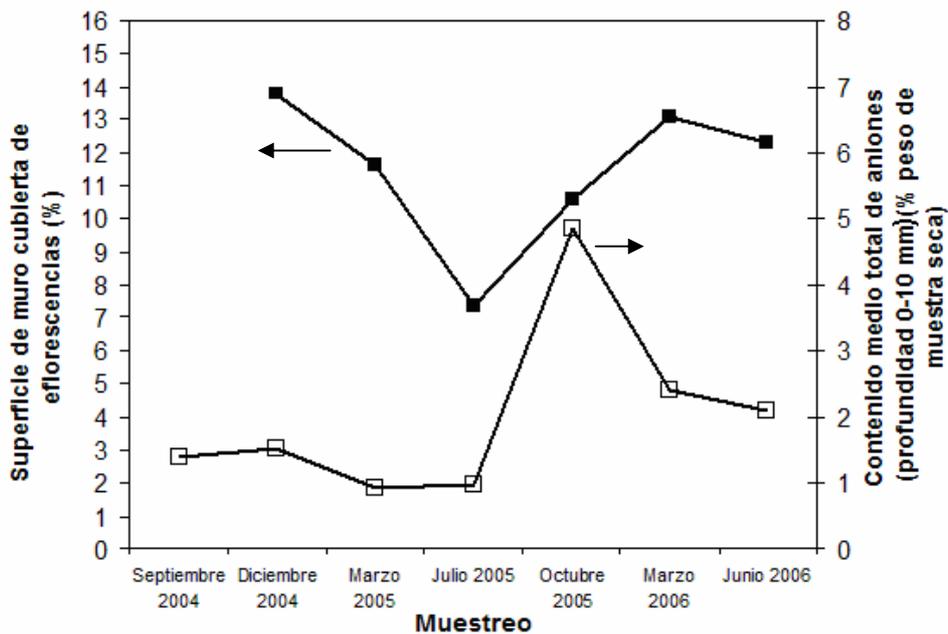


Figura 3.14. Comparación de los datos analíticos (contenido medio total de aniones en % en peso de muestra seca) (□); y la documentación de daños (visual) (% del área del muro cubierto por eflorescencias) (■). Datos de Lubelli et al (en preparación).

como principal fuente de humedad el subsuelo, teniendo lugar mediante ascenso capilar. Sin embargo, un estudio más detallado de las eflorescencias sugiere claramente que hay fuentes adicionales de humedad. En 2004, las sales menos solubles, como el yeso, se localizaron fundamentalmente en la parte más baja de la zona estudiada, mientras que las sales más solubles (nitratos) se encontraron fundamentalmente a 2 metros de altura (Figura 3.12). En 2005 la concentración más alta de nitratos aparece tan solo a 1 metro de altura, mientras que los sulfatos aparecen distribuidos homogéneamente en todo el muro (Figura 3.13). Esto puede explicarse sólo si existen fuentes de humedad distintas del subsuelo, como por ejemplo percolación del agua de lluvia o riego del campo de naranjos adyacente (plaza situada junto al ábside en la calle Gran Capitán), ya que no hay que olvidar que la zona estudiada se encuentra unos 1,5 m por debajo del nivel del suelo.

El análisis de las imágenes digitalizadas de documentación de daños (ver Anexo, Figuras 7-10) permitió determinar la abundancia de eflorescencias salinas. Los resultados fueron representados frente a los valores medidos del contenido en sales de la piedra (determinados mediante cromatografía iónica), lo que reveló la existencia de una buena correlación entre los fenómenos observados - documenta-

ción de daños - y los datos analíticos-obtenidos mediante el análisis de muestras (Fig. 3.14). En este gráfico se observa claramente el cambio estacional (de una época seca a una época de lluvias) como un aumento brusco de la cantidad de eflorescencias. Esto, como se ha comentado anteriormente, indicaría un posible evento de daños (debido a la delicuescencia de unas fases y cristalización de otras).

#### **3.2.4. Distribución de subeflorescencias y humedad**

Los perfiles de contenido total de humedad (Figura 3.15), determinados por el TNO (Delft, Holanda), revelaron la presencia de un alto contenido de humedad en la parte más baja del muro, hasta una altura de unos 50 cm. La principal fuente de la misma parece, de nuevo, el ascenso capilar. El bajo nivel alcanzado por el frente de ascenso capilar podría estar relacionado con el momento del muestreo, realizado al final de una estación seca, aunque no se descartan otras fuentes de humedad y sales, como se ha visto en el apartado anterior. Las irregularidades en la distribución de humedad en profundidad están probablemente relacionadas con los distintos materiales (mortero y piedra) que forman parte del muro (Lubelli et al, en preparación). La distribución del contenido higroscópico de humedad indica que las sales están localizadas funda-

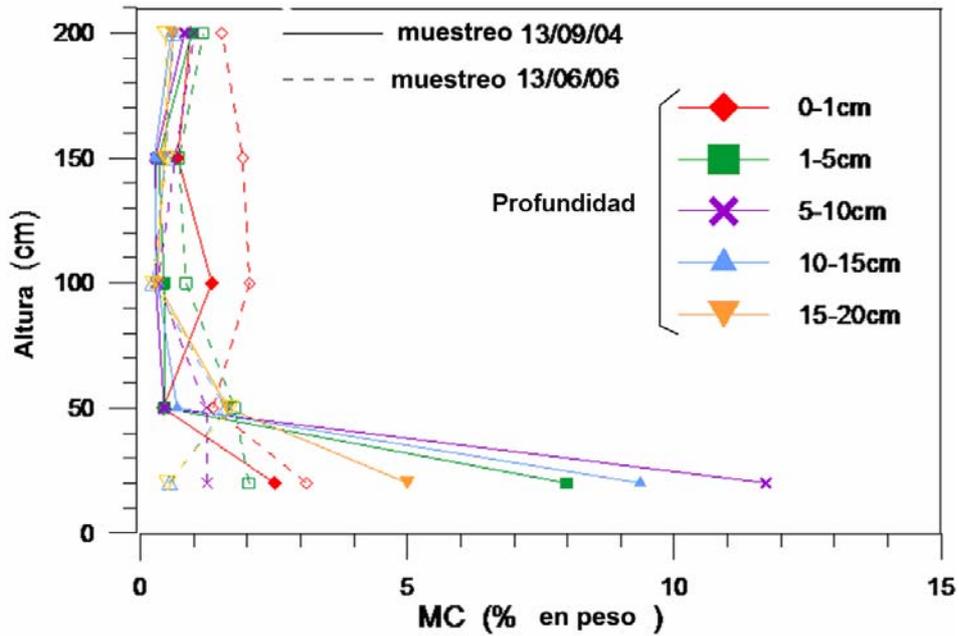


Figura 3.15. Distribución del contenido de humedad (MC) tanto en altura como en profundidad en el área piloto después de una estación seca (2004) y húmeda (2006). Datos de Lubelli et al, en preparación.

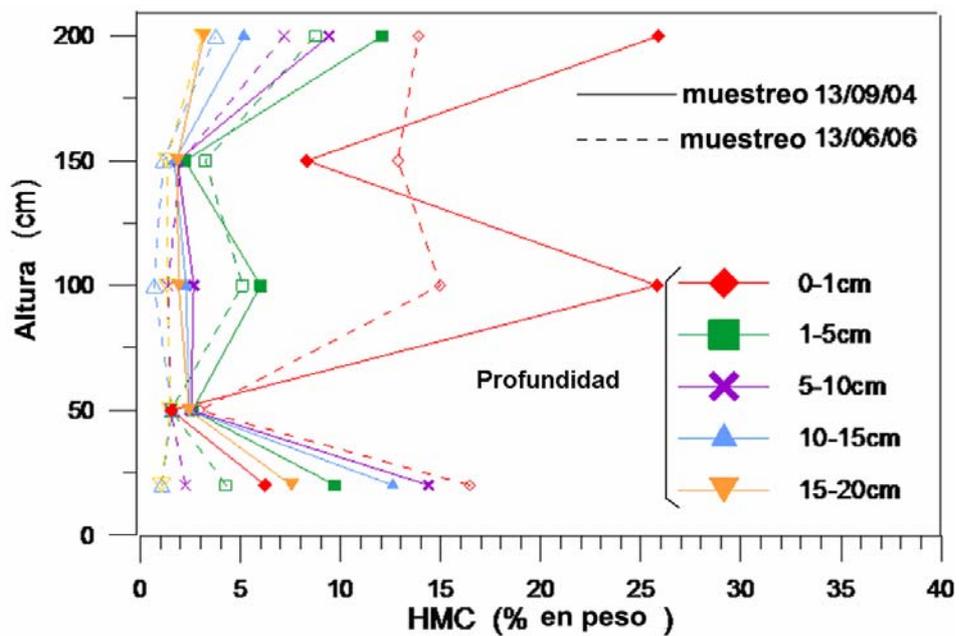
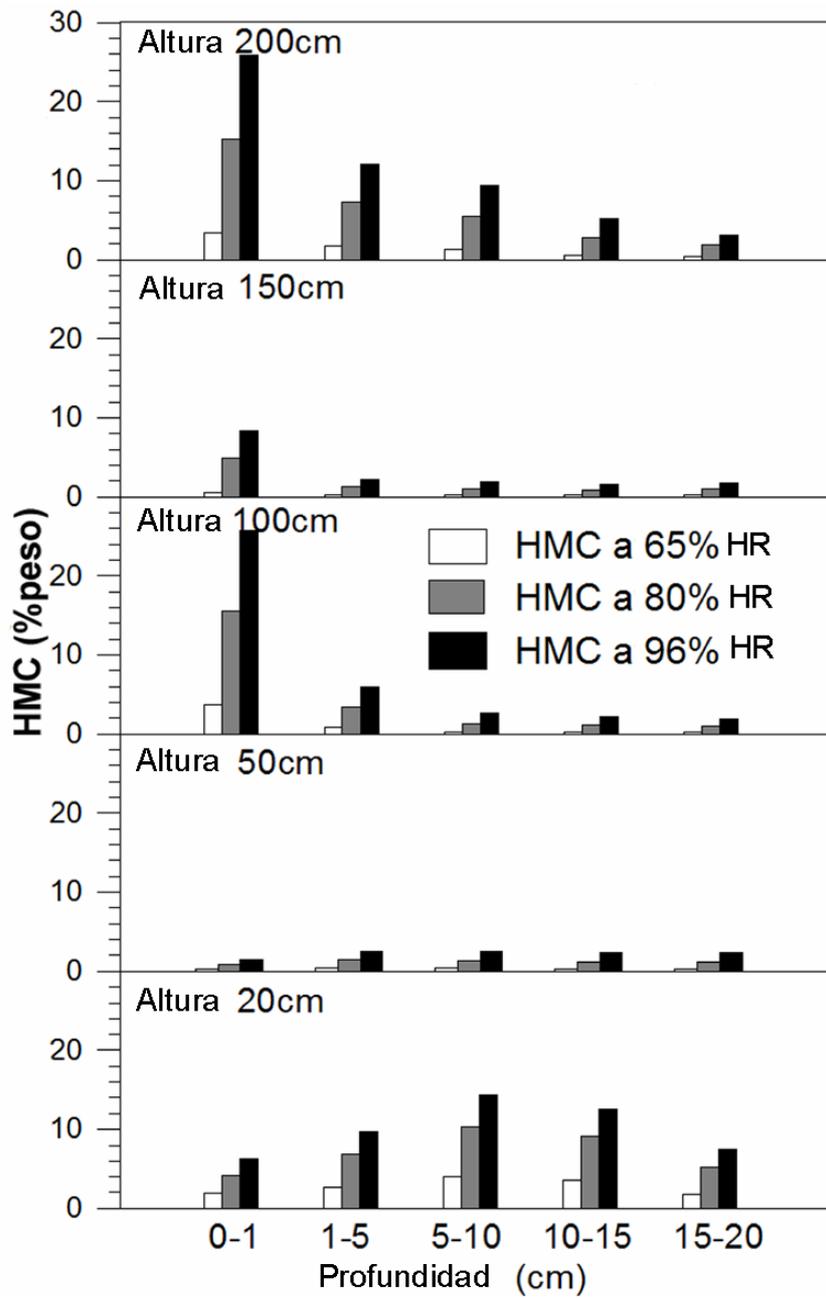
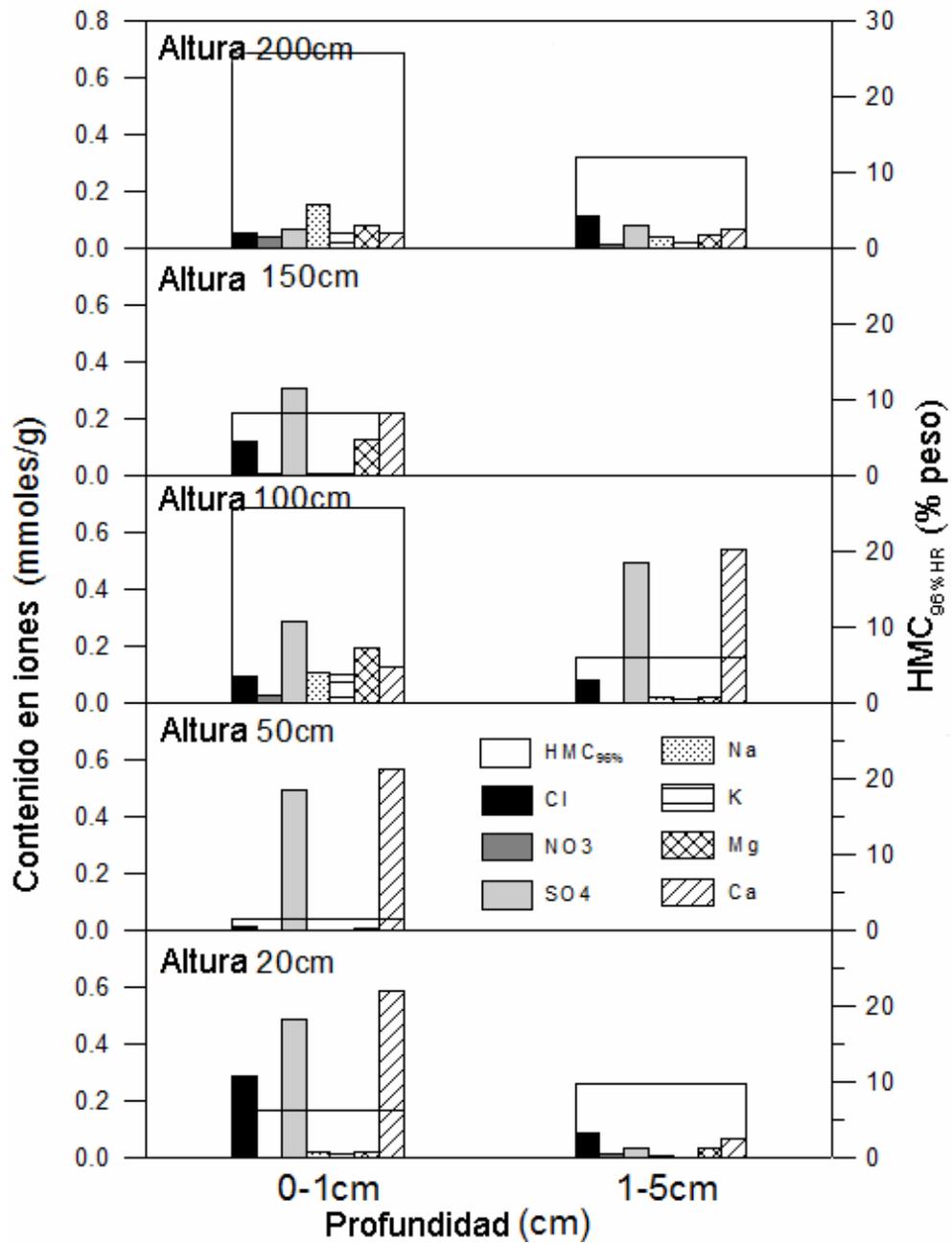


Figura 3.16. Distribución del contenido higroscópico de humedad (HMC) al 96 % de humedad relativa en el área piloto después de una estación seca (2004) y húmeda (2006). Datos de Lubelli et al (en preparación).



**Figura 3.17.** Análisis de las muestras obtenidas mediante perforación (0-5 cm): contenido en humedad higroscópica (a 65, 80 y 96 % de humedad relativa). Datos de Lubelli et al (en preparación).



**Figura 3.18.** Análisis de las muestras obtenidas mediante perforación (0-5 cm): contenido en humedad higroscópica al 96 % de humedad relativa y contenido en cationes y aniones determinado mediante CI. Datos de Lubelli et al (en preparación).

mentalmente en la capa más externa del muro, donde se acumulan debido a la evaporación (Figuras 3.17 y 3.18). La distribución de sales en altura es menos clara (Figura 3.18). Las sales se acumulan no solo en la parte superior del frente de ascenso capilar (50-100 cm), sino también a niveles más altos en el muro. Esto parece indicar que la acumulación de sales detectada a 200 cm puede ser debida a que en los meses de invierno el nivel de ascenso capilar alcanza una altura mayor o a un aumento de la penetración de agua procedente del suelo adyacente debido a la lluvia en los meses de invierno o al riego del campo de naranjos. Además, la percolación del agua utilizada para lavar el suelo de la Iglesia podría también contribuir a elevar el contenido de humedad en los muros (Lubelli et al, en preparación).

El bajo contenido en humedad de las muestras de perforación tomadas en Julio de 2006 (se alcanza un valor máximo del 3% a 20cm del suelo, cerca de la superficie del muro) y el valor de la humedad higroscópica ligeramente más bajo que el medido en 2004 (Figuras 3.15 y 3.16) indican que el ascenso capilar, incluso tras una estación lluviosa, no alcanza un nivel alto en el muro. Esto sugiere que el ascenso capilar difícilmente podría explicar la acumulación de sales a 200cm. Se han barajado dos hipótesis para explicar esta anomalía: o bien que en el pasado el ascenso capilar alcanzase un

nivel mucho más alto (aunque no hay evidencias de esto) o que hay otra fuente de humedad a un nivel más alto (Lubelli et al, en preparación).

En cuanto al tipo de sales encontradas, los análisis de cromatografía iónica revelaron que los principales iones presentes son  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{Cl}^-$ ; El  $\text{Mg}^{2+}$  se encontró fundamentalmente a 100, 150 y 200 cm y, en mayor cantidad, en la junta de mortero. También se detectaron ciertas cantidades de nitratos a 100 y 200 cm (Lubelli et al, en preparación) (Figura 3.18).

Las Figuras 3.19 y 3.20 presentan los valores medios del contenido en sulfatos, cloruros y nitratos obtenidos mediante análisis de las muestras de perforación superficial (0-1 cm) y muestran la distribución de sales con respecto al tiempo, altura y profundidad de muestreo. La distribución vertical (en altura) de sales en la piedra sigue el modelo de Arnold de fraccionamiento de acuerdo a su solubilidad (Arnold y Zhender, 1989): los sulfatos están fundamentalmente localizados en la base del muro, los cloruros en la parte media y los nitratos en la parte alta. Esto indica, una vez más, que la fuente principal de humedad y sales es el ascenso capilar (Lubelli et al, en preparación).

Sin embargo, hay también importantes anomalías en esta distribución que no se ajustan al modelo de Arnold, especialmente asociadas con la concentración de sulfatos (excluyendo

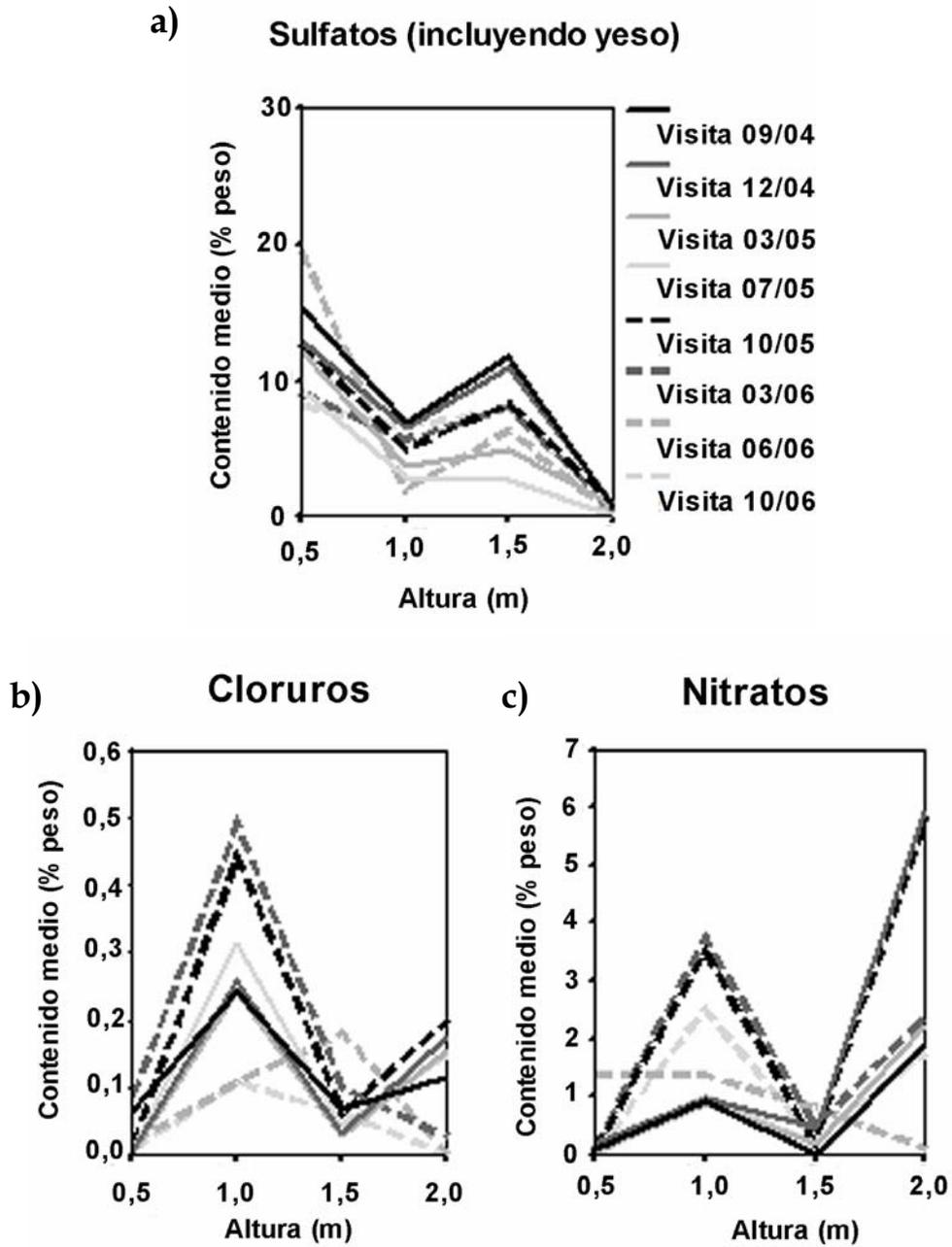
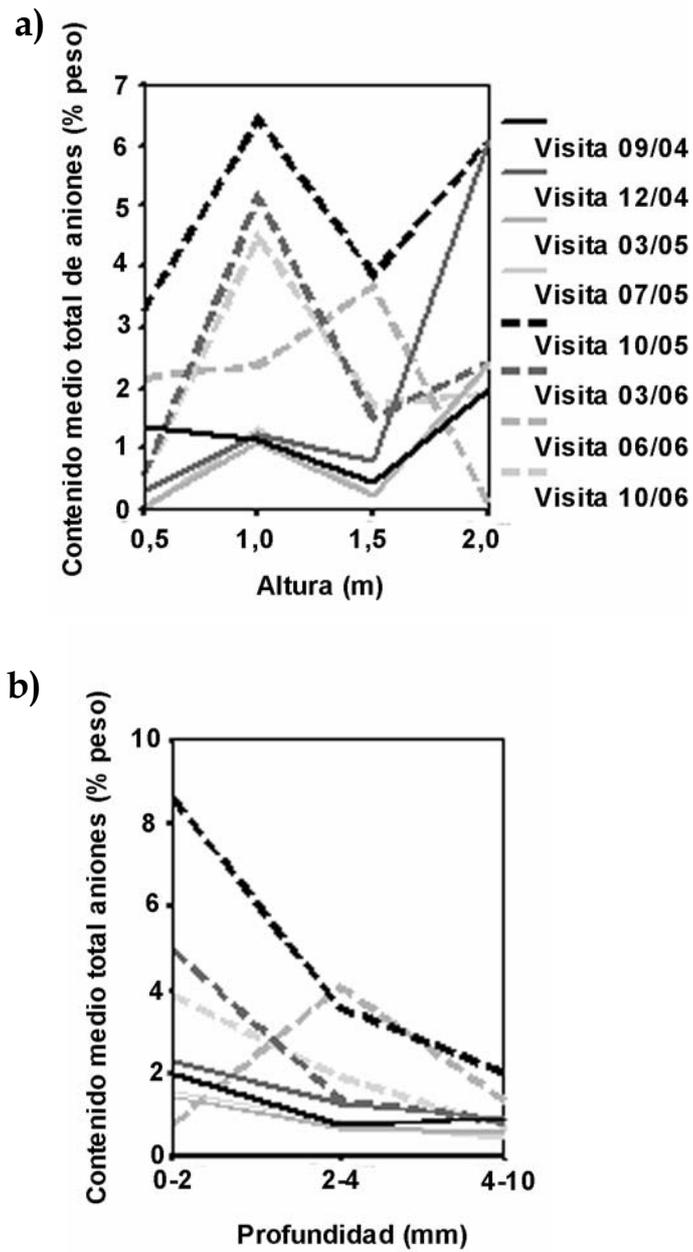


Figura 3.19. Distribución vertical y temporal de las diferentes sales en la zona objeto de estudio: a) sulfatos, b) cloruros y c) nitratos.



**Figura 3.20.** Evolución temporal de la distribución vertical (a) y en profundidad (b) del contenido total de sales en la zona objeto de estudio.

el yeso): mientras que se puede hablar de cierta acumulación de sulfatos en la parte baja del muro, en general los máximos niveles de sulfatos se localizan alrededor de 1,5 m de altura. Es más, hay un pico doble en la distribución de nitratos, que indica que hay también una acumulación de estos a 1 m de altura. En conjunto, éstos resultados muestran que hay una fuente adicional que aporta humedad y sales a la parte media del muro.

Durante el período de estudio, hubo una variación significativa de la distribución de sales de la piedra con respecto a la altura, profundidad y tiempo (condiciones de exposición). Sin embargo, cuando las muestras de la capa más superficial del muro se excluyen del conjunto de datos, se observa que la variación del contenido en sales con la profundidad de muestreo no es significativa. Es decir, la distribución de sales en la capa más externa del muro es bastante distinta del resto y, entre 2 y 10 mm, el contenido en sales es bastante uniforme (Lubelli et al, en preparación).

### 3.2.5. Conclusiones

El daño a los materiales constructivos y ornamentales, en particular la calca-renita de Santa Pudia, es debido fundamentalmente a la presencia de sales, en su mayoría sulfato magnésico, y humedad. El hecho de que se hayan detectado distintas fases del sulfato

magnésico se debe fundamentalmente a las importantes oscilaciones en la humedad en el interior del edificio, consecuencia del alto grado de intercambio de aire con el exterior. Esto da lugar a la transformación de la fase más hidratada, la epsomita, en una fase de seis moléculas de agua, la hexahidrita. La principal fuente de humedad es el ascenso capilar, aunque los perfiles de distribución de las sales revelan que existen otras fuentes de humedad adicionales, como pueden ser penetración del agua de lluvia o de riego. El origen de las sales está en el subsuelo y en los mismos materiales originales. La presencia de dolomita como árido en los morteros de rejuntado entre sillares explicaría la masiva formación de sulfatos de magnesio. Además, parece que otra fuente de magnesio podría ser el uso de cales dolomíticas. Respecto a los sulfatos, aparte del aporte por aguas subterráneas, no se descarta un aporte a partir de enlucidos de yeso o bastardos (cal+yeso) disueltos y removilizados por la alta humedad existente en los muros.

Asimismo, el daño a los materiales evoluciona rápidamente, como se puede observar en la Figura 3.21, que compara el aspecto que presenta la zona piloto en la actualidad con el que presentaba tras el estudio realizado por Cardell en 1998. Además, el mortero aplicado en la zona este del ábside tan sólo un año antes del inicio de

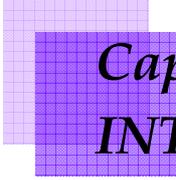
nuestro estudio presenta ya importantes problemas de deterioro.

Los resultados de este estudio del monumento muestran que el contenido y tipo de sales encontradas en el edificio cambian con la altura, profundidad en el sustrato y condiciones de exposición, y por tanto deben ser

estudiados antes de llevar a cabo cualquier tratamiento. De hecho, la metodología propuesta en esta tesis para el estudio de los problemas de sales del monumento es perfectamente extensible a cualquier otro edificio con problemas de deterioro.



Figura 3.21. Evolución del daño en la zona muestreada: a) 1998 (Cardell) y b) 2004.



***Capítulo 4. ESTUDIO DE LA  
INTERACCIÓN DE ADITIVOS  
ORGÁNICOS Y MATERIA  
CRISTALINA (I): Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>***



# 4. ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN DE ADITIVOS ORGÁNICOS Y MATERIA CRISTALINA (I): $\text{Na}_2\text{SO}_4$

## ABSTRACT

Phosphonates, commonly used to avoid scale problems, have been tested as potential crystallization inhibitors for sodium sulfate, one of the most common and damaging soluble salts affecting architectural heritage and detected at the test site. Other additives (polyacrylates, carboxylic acid derivatives) do not seem to be effective for controlling sodium sulfate crystallization. Mirabilite ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) crystallization is promoted in the presence of HEDP, ATMP and DTPMP at salt solution natural pH (6.4). This effect, which is related to phosphonates adsorption at the crystallization dish solid-liquid interface, is enhanced in the presence of silicone grease films. Promotion of mirabilite crystallization is consistent with template-directed heterogeneous nucleation on the adsorbed additive molecules. Conversely, crystallization inhibition was observed at pH 8-8.5. The crystallization process has been studied in situ at high magnification using an environmental scanning electron microscope (ESEM), which allows direct observation of growing sodium sulfate hydrated phases. Such observations, plus the molecular modeling of additive adsorption onto specific mirabilite (hkl) faces, enabled the identification of the mechanisms of crystallization inhibition of the phosphonates. ATMP and DTPMP, which are the most effective inhibitors, display the best stereochemical matching with mirabilite {100} surface. Delayed crystallization of sodium sulfate in the presence of inhibitors may promote the formation of efflorescence on porous ornamental stone, thus representing a novel conservation treatment for ornamental stone affected by sodium sulfate crystallization damage. Subsequently, it was studied the crystallization of sodium sulfate within Granada's limestone in the presence and in the absence of additives using different techniques, including environmental scanning microscopy (ESEM). This powerful combination of techniques allowed visualization of the crystallization process, in situ, and at high magnification, yielding critical information as to where and how salts crystallize. These tests have shown that sodium sulfate crystallization in porous stones results in continuous scaling and superficial granular disintegration. In the presence of additives, and in contrast with the results of the tests carried out in crystallization dishes, sodium sulfate crystallization was promoted, most probably due to a template effect associated to the adsorption of fosfonates on calcite surfaces of the stone. As a consequence, crystallization takes place at lower supersaturation and the crystallization pressure exerted by the salt is reduced as well as the resulting damage to the stone.

## 4.1. INTRODUCCIÓN

La mayoría de los estudios realizados hasta ahora sobre inhibidores de cristalización han evaluado la eficacia de los mismos en sales poco solubles, como los sulfatos de calcio y bario. En esta tesis, sin embargo, se pretende evaluar la eficacia de este tipo de tratamiento en sales más solubles, como es el sulfato sódico (sal muy común y nociva) en este caso o sulfato magnésico y nitrato sódico en capítulos posteriores. Para ello, se ha estudiado en primer lugar la dinámica de cristalización del sulfato sódico en presencia de diferentes derivados del ácido fosfónico (inhibidores de amplio espectro). El estudio se centró en estos compuestos puesto que otros aditivos estudiados (derivados de ácidos carboxílicos y poliácridatos) no parecen ser efectivos para controlar la cristalización de sulfato sódico. Al mismo tiempo, se pretende determinar el efecto de factores químicos y morfológicos en el comportamiento inhibidor de la cristalización de sulfato de sodio de dichos compuestos. Finalmente, se han evaluado los efectos de estos aditivos en la cristalización de sulfato sódico en la calcarenita de Santa Pudía, tanto a nivel macroscópico (ensayos de succión capilar), como a nivel microscópico (ensayos de cristalización en piedra en el ESEM). Los aditivos utilizados fueron HEDP (Ácido 1-Hidroxietildieno -1,1- Difosfónico), ATMP (Ácido aminotri(metilenfosfónico)) y DTPMP (Ácido dietal-

triaminopenta - kis (metil - fosfónico)). En estos compuestos, el número de grupos fosfonato es 2, 3 y 5 y el número de átomos de nitrógeno es 0, 1 y 3, respectivamente.

## 4.2. PROPIEDADES DEL SULFATO SÓDICO

### 4.2.1. Termodinámica

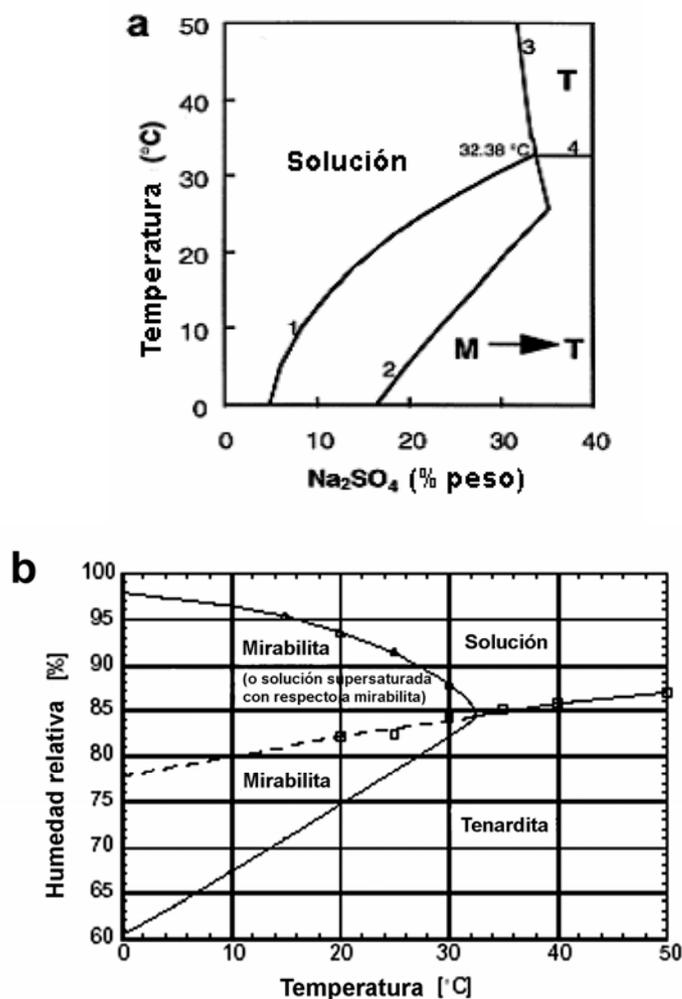
El sistema  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  incluye dos fases estables: tenardita ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), la fase anhidra que, en equilibrio, precipita directamente a partir de solución a temperaturas superiores a  $32.4^\circ\text{C}$ , y mirabilita ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), la fase estable por debajo de esta temperatura (Fig. 4.1). La mirabilita se deshidrata a humedades relativas inferiores al 71 % a  $20^\circ\text{C}$  (Fig. 4.2). El sulfato sódico heptahidratado ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) ha sido descrito como fase metaestable a temperaturas inferiores al punto de transición mirabilita/tenardita.

### 4.2.2. Mineralogía del grupo del sulfato sódico

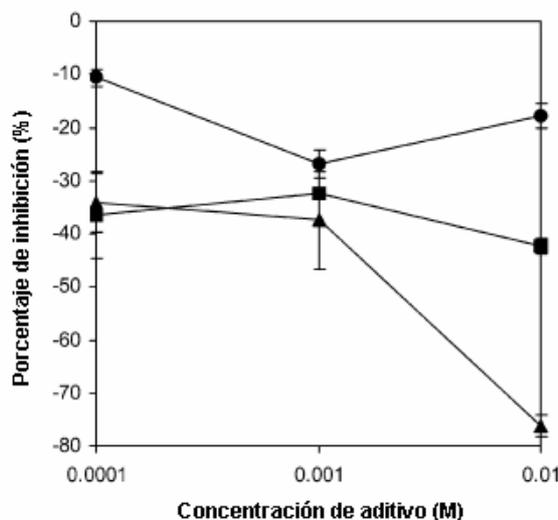
La mirabilita ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) pertenece al sistema monoclinico con grupo espacial  $\text{P}2_1/\text{c}$ . La estructura de la mirabilita consiste en cadenas de iones  $\text{Na}^+$  coordinados con moléculas de agua que se extienden paralelas al eje  $c$ . Los aniones forman cadenas lineales. Dos aniones  $\text{SO}_4^{2-}$  adyacentes están unidos por dos moléculas de agua que no forman parte de las cadenas de cationes (Levy y Lisensky, 1978). Se

han identificado 5 polimorfos del sulfato sódico anhidro (tenardita) (I, II, III, IV, y V) (Naruse et al, 1987). El sulfato sódico heptahidratado ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) es una fase metaestable y no ha sido claramente identificada en la naturaleza. De hecho, la precipitación

e identificación de esta fase ha sido una de las más largas controversias en el campo de alteración por cristalización de sales, y lo sigue siendo en la actualidad (Genkinger y Putnis, 2007).



**Figura 4.1.** Diagramas de solubilidad del sistema sulfato sódico-agua: a) Temperatura-Peso - M: mirabilita, T: tenardita- y b) Humedad Relativa - Temperatura. La curva 1 en a) es la curva de equilibrio de la fase heptahidratada (metaestable); la curva 2 es la curva de equilibrio de la transición heptahidrato-mirabilita; la curva 3 es la curva de equilibrio de la tenardita y la curva 4 es la curva de equilibrio de la transición mirabilita-tenardita (Rodríguez-Navarro et al, 2000a)



**Figura 4.2.** Variación del porcentaje de inhibición del crecimiento con la concentración de inhibidor (a pH ~ 6.4) para soluciones saturadas de sulfato sódico: (●) ATMP, (■) HEDP y (▲) DTPMP.

#### 4.3. ENSAYOS MACROSCÓPICOS DE CRISTALIZACIÓN (CRISTALIZADORES DE VIDRIO). SOBRESATURACIÓN CRÍTICA Y TIEMPO DE INDUCCIÓN

##### 4.3.1. Efecto de la concentración de aditivo

El sulfato sódico decahidratado (mirabilita) fue la fase que precipitó en los ensayos de cristalización y fue identificada mediante XRD. HEDP, ATMP y DTMP actuaron como promotores de la cristalización de mirabilita cuando fueron añadidos a la solución salina saturada neutralizada a pH 6.4, que es el pH natural de la solución saturada de sulfato sódico.

La sobresaturación crítica alcanzada para las concentraciones de aditivo utilizadas ( $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$ , y  $10^{-4}$  M) fue

sistemáticamente menor que la de la solución control (Figura 4.2). No se observó ninguna tendencia clara en la promoción de la cristalización de mirabilita respecto a la concentración de aditivo. No obstante, en el caso de ATMP y DTPMP el porcentaje de inhibición tendía a disminuir cuando la concentración de aditivo aumentaba. Este comportamiento promotor puede deberse a la nucleación heterogénea del sulfato 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<sup>-</sup> 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; Sverjensky, 2005). Los grupos hidroxilo se desprotonan por

**Tabla 4.1.** Capacidad inhibidora (G.I. en %) de ATMP, HEDP y DTPMP 0.001 M a pH neutro en diferentes sustratos.

Sustrato	HEDP	ATMP	DTPMP
Vidrio	-32.4 ± 5.9	-26.7 ± 2.6	-37.4 ± 9.1
Silicona	-88.1 ± 3.2	-33.9 ± 0.1	-25.9 ± 4.1

tanto a pH > PZC y hacen la superficie del vidrio más negativa cuando el pH aumenta. Por lo tanto, la adsorción de los fosfonatos en el vidrio soporte mediante enlaces de hidrógeno se ve favorecida (Kanan y Tripp, 2002). Tal interacción tiene por tanto lugar a través de los grupos fosfónico no desprotonados y Si-OH. Este proceso se ve potenciado además por la formación de enlaces de hidrógeno entre los grupos Si-OH del soporte y los grupos amino de ATMP y DTPMP (Nowack y Stone, 1999). 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). En algunos casos, la adsorción genera monocapas autoensambladas de ácidos organofosfónicos (Pawsey et al, 2002). Tales capas pueden actuar como una plantilla para la nucleación de la mirabilita. La nucleación dirigida por 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 mirabilita en la superfi-

cie de los cristalizadores de vidrio. Este efecto plantilla puede reducir la sobresaturación crítica a pH 6.4. De cualquier forma, no parece existir este efecto a pHs superiores, puesto que tanto las moléculas de fosfonato como la superficie del vidrio están altamente desprotonados (con carga negativa) y por tanto existe repulsión electrostática que evita la adsorción. De hecho, la adsorción de fosfonatos en diferentes sustratos se ve limitada a pH elevado (Nowack y Stone, 1999).

#### 4.3.2. Efecto del sustrato

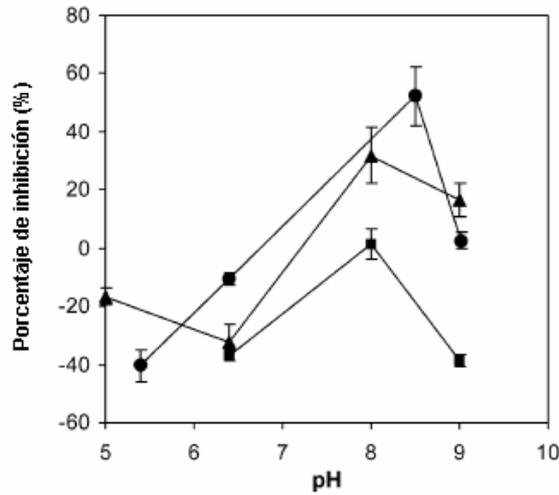
Se llevaron a cabo ensayos adicionales usando cristalizadores cubiertos de grasa de silicona, ya que se asumió que la alta cantidad de enlaces Si-OH de la silicona (Haiduc, 2004) promovería la nucleación heterogénea de mirabilita debida a la adsorción de los fosfonatos, lo que confirmaría la hipótesis planteada en el anterior apartado sobre el efecto promotor del sustrato. Estos ensayos mostraron un incremento general en la promoción de la cristalización de mirabilita en presencia de los aditivos a pH 6.4 (Tabla 4.1). La grasa de silicona es un polímero lineal formado por cadenas en las que se

alternan unidades de dimetilsilileno y átomos de oxígeno (-SiMe<sub>2</sub>-O)<sub>x</sub>, terminadas en grupos Si-OH (Haiduc, 2004). La grasa de silicona generalmente se considera como químicamente inerte frente a la mayoría de los disolventes y reactivos más comunes, aunque el enlace polar silicio-oxígeno es reactivo frente a compuestos ácidos y básicos. En los últimos años, se han descrito varios casos de participación accidental de la grasa de silicona en varias reacciones (Haiduc, 2004). Al igual que en el caso de la sílice, el comportamiento de los fosfonatos en presencia de la silicona parece ser debido al establecimiento de enlaces de hidrógeno entre el aditivo y los grupos Si-OH de la silicona. Los derivados fosfónicos adsorbidos actuaron como plantilla sobre la que los cristales de sulfato sódico pudieron crecer. Estas moléculas pueden promover la nucleación heterogénea del sulfato sódico actuando como plantilla (Füredi-Milhofer y Sarig, 1996). Es importante indicar que la promoción de la cristalización en la grasa de silicona es mucho mayor en presencia de HEDP, ligeramente mayor en el caso de ATMP, pero similar (o menor) a la del ensayo sobre cristalizadores de vidrio limpios en el caso de DTPMP (Tabla 4.1). A pH 6.4 DTPMP presenta el mayor grado de desprotonación (6 protones), mientras que HEDP tiene el menor (2 protones) (ver subsección 4.4.3). Un alto grado de desprotonación limita la adsorción de las moléculas de fosfonato en el sustrato de silicona mediante enlace de hidróge-

no. Esto podría ayudar a explicar los resultados presentados en la Tabla 4.1. Este efecto de promoción de la cristalización sugiere que hay una adecuación estructural entre el sulfato sódico y los aditivos. Estas moléculas no podrían de otra forma actuar como plantilla para la cristalización de la mirabilita. Estos fosfonatos podrían minimizar el daño debido a la cristalización de sulfato sódico si se aplicasen en piedras silíceas tales como las areniscas, o en aquellas tratadas con etilsilicato o siliconas, que son consolidantes e hidrofugantes, respectivamente, habitualmente utilizados en la conservación de piedra ornamental (Lazzarini y Tabasso, 1986). Tal reducción de los daños debidos a la cristalización de sulfato sódico se debería a la relación directa existente entre presión de cristalización y sobresaturación crítica (Rodríguez-Navarro y Doehne, 1999a). La presión de cristalización ejercida por una sal cuando crece en un espacio confinado (un poro), viene dada por la ecuación de Correns:

$$P = \frac{R \cdot T}{V_m} \cdot \ln \frac{C}{C_o} \quad (4.1.)$$

donde  $P$  es la presión de cristalización,  $R$  es la constante de los gases ideales,  $T$  es la temperatura,  $V_m$  es el volumen molar de la sal y  $C/C_o$  es la sobresaturación (Nancollas, 1979). Por tanto, a menor sobresaturación crítica, menor será la presión de cristalización y los daños causados al sustrato poroso.



**Figura 4.3.** Dependencia del porcentaje de inhibición con el pH a la concentración de inhibidor de máximo porcentaje de inhibición para soluciones saturadas de sulfato sódico: (●) ATMP 0.0001 M, (■) HEDP 0.001 M y (▲) DTPMP 0.001 M.

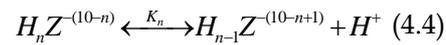
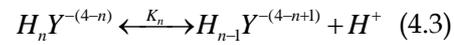
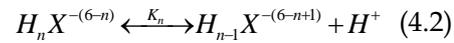
#### 4.3.3. Efecto del pH

La capacidad inhibidora de los aditivos aumenta con el pH, siendo máxima a 8-8.5 (Figura 4.3). La afinidad que un inhibidor muestra para adsorberse en un cristal depende de su capacidad para ser atraído a la superficie y enlazarse a ella (van der Leeden y van Rosmalen, 1995).

A mayores pH, cuando los grupos fosfonato están altamente desprotonados (Figura 4.4), la interacción alcanza un máximo, ya que el inhibidor es electrostáticamente atraído y puede establecer enlaces con los cationes de una cara dada del cristal (van Rosmalen, 1983). Sin embargo, a medida que el pH aumenta más, el grado de inhibición se reduce (Figura 4.3).

La distribución con el pH (a 25°C) de las distintas especies iónicas de

ATMP, HEDP y DTPMP fue calculada usando valores publicados de pK (Deluchat et al, 1997; Tomson et al, 1994) mediante las ecuaciones 4.2, 4.3 y 4.4, respectivamente:



Los valores de pK se refieren a las ecuaciones:

$$K_n = \frac{[H^+] \cdot [H_{n-1} X^{-(6-n+1)}]}{[H_n X^{-(6-n)}]} \quad n=1-6 \quad (4.5)$$

$$K_n = \frac{[H^+] \cdot [H_{n-1} Y^{-(4-n+1)}]}{[H_n Y^{-(4-n)}]} \quad n=1-4 \quad (4.6)$$

$$K_n = \frac{[H^+] \cdot [H_{n-1}Z^{(10-n+)}]}{[H_nZ^{(10-n)}]} \quad n=1-10 \quad (4.7)$$

$$pK_n = -\log K_n \quad (4.8)$$

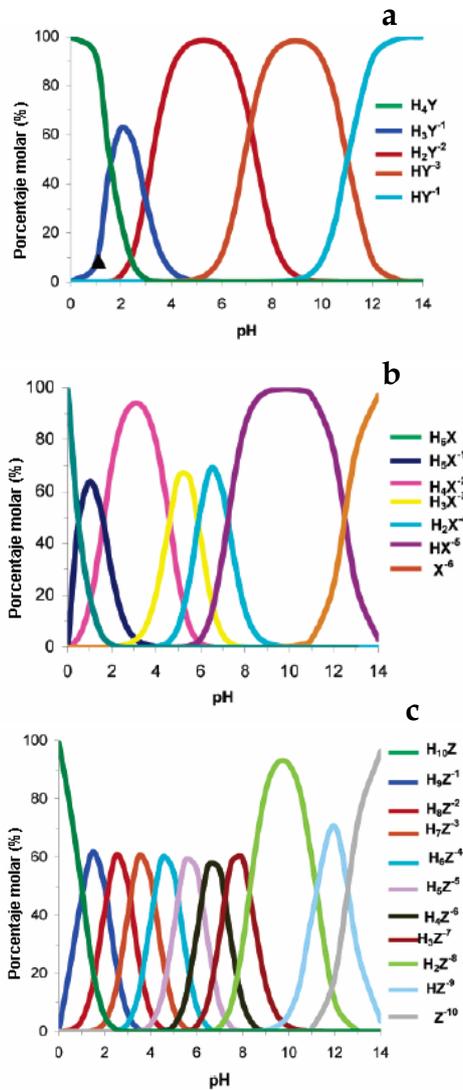
para ATMP, HEDP y DTPMP, respectivamente.

El balance de masas del aditivo es:

$$\sum_{n=1}^{n=7} [H_{n-1}X^{-(6-n+1)}] = C_{TOTAL} \quad (4.9)$$

$$\sum_{n=1}^{n=5} [H_{n-1}Y^{-(4-n+1)}] = C_{TOTAL} \quad (4.10)$$

$$\sum_{n=1}^{n=11} [H_{n-1}Z^{-(10-n+1)}] = C_{TOTAL} \quad (4.11)$$



**Figura 4.4.** Distribución de especies iónicas en función del pH de la solución: a) HEDP; b) ATMP; y (c) DTPMP.

El  $pK_n$  viene dado por la ecuación:

para ATMP, HEDP y DTPMP, respectivamente.

La Figura 4.4 muestra la distribución de especies iónicas para los tres fosfonatos. A pesar de que las soluciones saturadas de sulfato sódico tienen una elevada fuerza iónica, no se hicieron intentos de corregir los valores de  $pK$ . Tomson et al (1994) han mostrado que no hay cambios significativos en la distribución de especies iónicas de fosfonatos debido a un incremento de la fuerza iónica (de 0.01 M a 2 M). De cualquier forma, este efecto sólo reduciría ligeramente los valores de  $pK$ .

Los grupos fosfonato de las moléculas de inhibidor están altamente desprotonados a  $pH \sim 8.5$ , que es cuando los aditivos muestran su mayor capacidad inhibidora (Figura 4.3). Sin embargo, no hay cambios importantes en la distribución de especies iónicas a mayores valores de  $pH$ . Éste debería ser extremadamente alto para

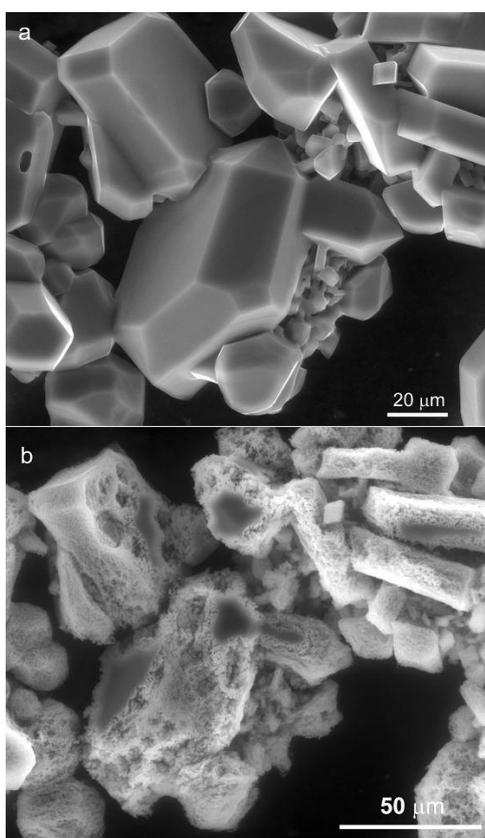
que en el medio hubiera especies más desprotonadas. Además, la ionización total de los aditivos evitaría la adsorción de aditivo porque la energía ganada mediante el enlace del aditivo a la superficie del cristal no podría compensar la pérdida de energía aparejada (van der Leeden y van Rosmalen, 1987). Por otra parte, estudios de adsorción de varios derivados del ácido fosfónico en un amplio rango de pH han mostrado que la presencia de grupos protonados y desprotonados posibilita una interacción más fuerte entre las moléculas de aditivo adsorbidas y la superficie del cristal (Zieba et al, 1996). Estas últimas observaciones podrían ayudar a explicar porque los porcentajes de inhibición son más bajos a pH > 8.5. Sin embargo, las especies iónicas de ATMP y DTPMP dominantes al mayor pH ensayado (pH 9) son las mismas presentes a pH 8-8.5, cuando se alcanza la máxima inhibición. Por lo tanto, es poco probable que un cambio en la capacidad inhibidora a estos pH ligeramente básicos esté relacionado con el estado de protonación del aditivo. En consecuencia, se consideraron otras posibles explicaciones. En primer lugar, se debe tener en cuenta que la superficie del cristal se carga negativamente a medida que el pH aumenta, y por tanto puede repeler electrostáticamente las moléculas de aditivo ionizadas. Este efecto ha sido considerado como la principal causa de la reducción en la inhibición de la nucleación en el caso de la precipitación de BaSO<sub>4</sub> a pH alto

(Jones et al, 2002). Otra posibilidad es que la superficie del cristal pierda los protones del agua de hidratación y por lo tanto se vea limitada su capacidad de formación de enlaces de hidrógeno con la molécula de inhibidor (Jones et al, 2002). Sin embargo, la modelización molecular de la interacción cristal-aditivo (ver sección 4.5) sugiere que la inhibición del crecimiento ocurre independientemente del establecimiento de enlaces de hidrógeno entre el aditivo y la(s) superficie(s) de la mirabilita. Por tanto, se propone que a pH > 8.5 las crecientes fuerzas electrostáticas repulsivas entre las moléculas de aditivo y los cristales de mirabilita sean las causantes de la reducción en el porcentaje de inhibición.

Los resultados a pH 8-8.5 muestran que un mayor número de grupos fosfonato no garantizan que una molécula tenga una mayor capacidad inhibidora. Esto puede observarse en el caso de ATMP y DTPMP. Mientras que DTPMP tiene 5 grupos fosfonato por molécula y ATMP 3, es el último el que muestra una mayor capacidad inhibidora. Tal contraste se ha observado también en el caso de la precipitación de BaSO<sub>4</sub> (Jones et al, 2002). Por lo tanto, la efectividad de un fosfonato para inhibir la cristalización no parece depender exclusivamente de las interacciones electrostáticas. En concreto, el grado de concordancia estructural entre inhibidor y la superficie del cristal, es muy importante (ver sección 4.5).

#### 4.4. ENSAYOS MICROSCÓPICOS DE CRISTALIZACIÓN (ESEM)

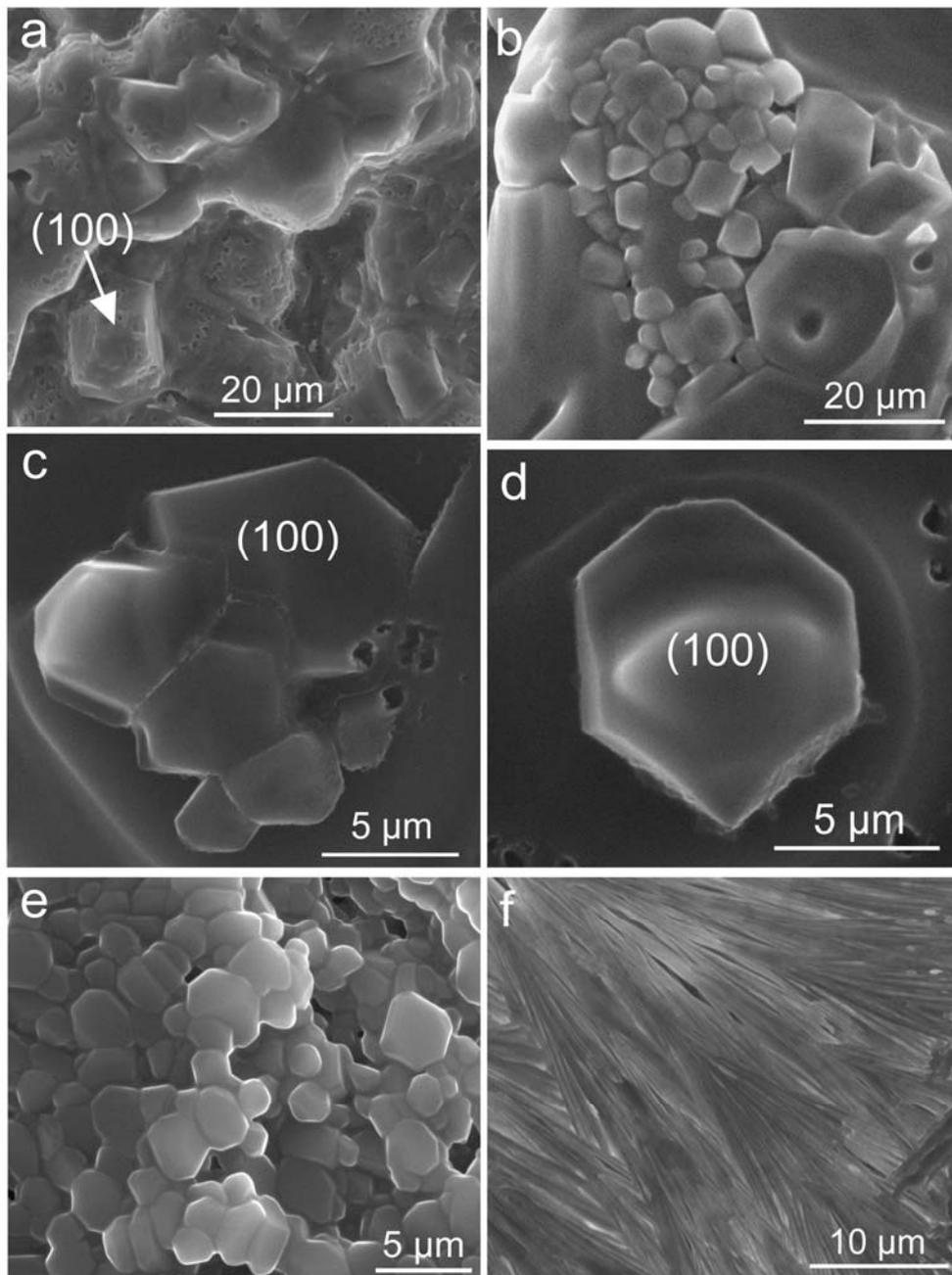
La mirabilita fue la fase que cristalizó en presencia de los tres aditivos y en la solución control. Las imágenes de ESEM mostraron como los cristales formados a partir de gotas de la solución se deshidrataban sistemáticamente después de un incremento de la temperatura en el dispositivo Peltier y/o tras la reducción de la presión en la cámara del ESEM (Figura 4.5).



**Figura 4.5.** Imágenes de ESEM cristales de sulfato sódico antes (a) y después (b) de la deshidratación (transformación de mirabilita en tenardita)

El estudio mediante ESEM mostró que los cristales de mirabilita presentan formas próximas a la morfología de equilibrio en el control (Figuras 4.5 y 4.6a) y en presencia de HEDP (Figura 4.6b). Por el contrario, tanto ATMP como DTPMP inducen modificaciones en el hábito de los cristales. En particular, la forma {100} mostró un sobredesarrollo significativo en presencia de estos dos aditivos (Figura 4.6c-e). Esto es interpretado como resultado de la adsorción preferencial de dichos aditivos en estas caras específicas, dando lugar a cambios en la morfología causados por una reducción en la velocidad relativa de crecimiento de las mismas (es decir, inhibición del crecimiento). Aquellas caras de un cristal en las que el aditivo se adsorbe aparecen como más importantes en la forma final del cristal debido a su sobredesarrollo, consecuencia de sus velocidades de crecimiento más lentas (Nancollas y Zawacki, 1984).

Los cristales de mirabilita formados en la solución control y en presencia de HEDP fueron mayores que los formados en presencia de ATMP y DTPMP. La densidad de cristales formados en presencia de ATMP y, en particular de DTPMP, es mucho mayor que en el control o en presencia de HEDP. Estas observaciones indican una alta densidad de nucleación en presencia de ATMP y DTPMP, lo que incrementa sustancialmente el número de cristales más pequeños. Esto es consecuente con la cristalización a partir de soluciones altamente sobre-



**Figura 4.6.** Imágenes de ESEM de cristales de sulfato sódico: a) cristales de mirabilita del control; b) mirabilita formada en presencia de HEDP  $10^{-3}$  M (pH 8); c) cristales de mirabilita con sobredesarrollo de la cara (100), formados en presencia de ATMP  $10^{-3}$  M (pH 8.5); d) detalle de la forma {100} desarrollada en presencia de ATMP  $10^{-4}$  M (pH 8.5); e) cristales de mirabilita con la forma {100} como predominante, formados en presencia de DTPMP  $10^{-3}$  M (pH 8.5) y f) cristales de tenardita con morfologías en hojas de palmera/plumas formados en presencia de DTPMP  $10^{-3}$  M (pH 3.2).

saturadas (Mullin, 1992). Estos resultados sugieren que tanto ATMP como DTPMP actúan como inhibidores de la cristalización y nucleación de mirabilita a un pH ligeramente básico (8-8.5).

Los estudios de ESEM mostraron que precipitó directamente tenardita tras la adición de DTPMP ( $10^{-3}$  M) y sin neutralizar la solución salina (pH 3.4) (Figura 4.6f). En este caso, la cristalización de tenardita tiene lugar a alta sobresaturación, como se desprende de la morfología de los agregados fibrosos resultantes (Sunagawa, 1981) (Figura 4.6f). DTPMP es el único fosfonato que mostró este comportamiento, probablemente debido a que presenta el mayor número de heteroátomos de los diferentes aditivos ensayados. Se sabe que los aditivos pueden influir en los procesos de nucleación, generalmente mediante la adsorción preferencial en núcleos de crecimiento cuyo tamaño es inferior al del radio crítico. En el caso de sistemas en los que pueden formarse distintas fases (por ejemplo, distintos hidratos) la cristalización de una puede ser inhibida, mientras que el crecimiento de otra es promovido (Breen et al, 1991). La presencia de heteroátomos en una molécula de inhibidor aumenta su capacidad inhibidora a bajo pH (Breen et al, 1991). A pH ácido, el número de grupos  $\text{PO}_3^{2-}$  desprotonados es relativamente bajo (Figura 4.4). Por el contrario, los átomos de nitrógeno del DTPMP pueden estar protonados. Estas moléculas aminofosfonadas pueden formar fácilmente enlaces de hidrógeno con el agua de hidratación

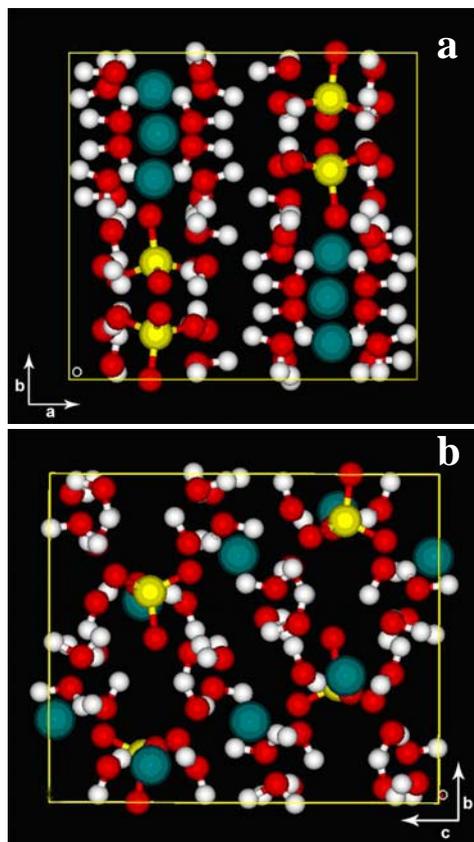
de los clusters de mirabilita impidiendo que crezcan por encima del radio crítico. Como resultado, la nucleación de la mirabilita es inhibida. Por otra parte, la ausencia de agua estructural en la tenardita favorece su cristalización, ya que no se pueden establecer enlaces entre los grupos funcionales de los aditivos y las moléculas de agua de hidratación.

Aparentemente, el DTPMP actúa como inhibidor muy efectivo de la cristalización a bajo pH. Este último comportamiento podría contribuir a la desalinización de piedras no calcáreas (por ejemplo areniscas), aunque no sería aplicable en el caso de piedras calcáreas (el pH ácido conllevaría la disolución del carbonato). Por otro lado, los resultados de este análisis muestran que ATMP y DTPMP actúan ambos como efectivos inhibidores de la cristalización a pH 8-8.5 y por tanto podrían ser aplicables en la desalinización de piedras calcáreas.

#### 4.5. MODELIZACIÓN MOLECULAR

En la modelización molecular de la mirabilita se han utilizado las coordenadas atómicas fraccionarias y ocupancia de la estructura refinada por Levy y Lisensky (1978). La Figura 4.7 muestra la estructura de la mirabilita propuesta por estos autores. El proceso de modelización empieza por el cálculo de la morfología de equilibrio del sulfato sódico decahidratado usando el algoritmo BFDH. Este cálculo fue realizado para identificar las

caras claves para el crecimiento (es decir, aquellas caras que son morfológicamente más importantes porque su velocidad de crecimiento es menor).

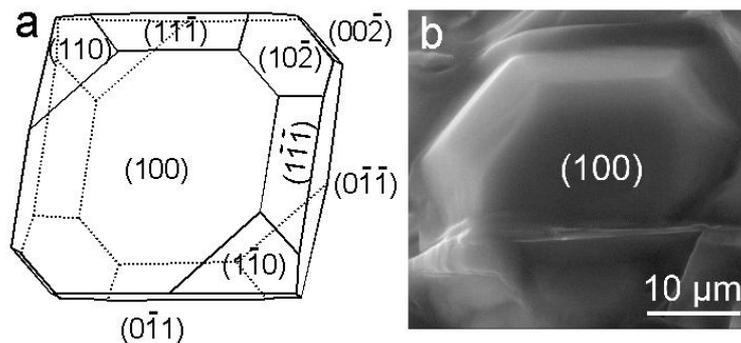


**Figura 4.7.** Celdilla unidad de la mirabilita: a) proyectada en el plano (001) y b) proyectada en el plano (100). ● = Na; ● = S; ○ = H; ○ = ●

La morfología de equilibrio predicha está de acuerdo con la morfología de los cristales observada en los estudios de ESEM (control) (Figura 4.8). Tanto la morfología calculada como la observada indican que el crecimiento de la cara (100) es el más lento.

Una vez determinada la morfología de crecimiento de la mirabilita, las moléculas de los diferentes aditivos fueron esbozadas y, a continuación, energéticamente optimizadas usando el programa “Smart Minimizer” con el criterio “high convergence”. Los parámetros de la minimización fueron: raíz promedio de cuadrados de fuerzas atómicas  $0.001 \text{ kcal mol}^{-1} \cdot \text{Å}^{-1}$ ; fuerza atómica máxima  $0.005 \text{ kcal mol}^{-1} \cdot \text{Å}^{-1}$ ; diferencia de energía  $1 \cdot 10^{-4} \text{ kcal mol}^{-1}$ ; raíz promedio de cuadrados del desplazamiento  $1 \cdot 10^{-5} \text{ Å}$ ; desplazamiento máximo  $5 \cdot 10^{-5} \text{ Å}$ . Las especies optimizadas fueron  $\text{HEDP}^{3-}$ ,  $\text{ATMP}^{5-}$  y  $\text{DTPMP}^{8-}$  (Figura 4.9), puesto que estas son las principales especies iónicas a pH 8-8.5 (Figura 4.4). Al menos tres hipótesis aparecen en la bibliografía para explicar las interacciones aditivo-cristal: a) reemplazamiento de grupos aniónicos por grupos funcionales de las moléculas de aditivo (Black et al, 1991 y Bosbach et al, 2002), b) enlaces por puentes de hidrógeno de los grupos funcionales y las moléculas de agua de hidratación del cristal (Black et al, 1991) y c) enlace de los oxígenos de los grupos funcionales de las moléculas de los aditivos con cationes del cristal (Cody y Cody, 1994). Estas hipótesis presuponen que la inhibición del crecimiento requiere al menos una adsorción bidentada en una cara del cristal.

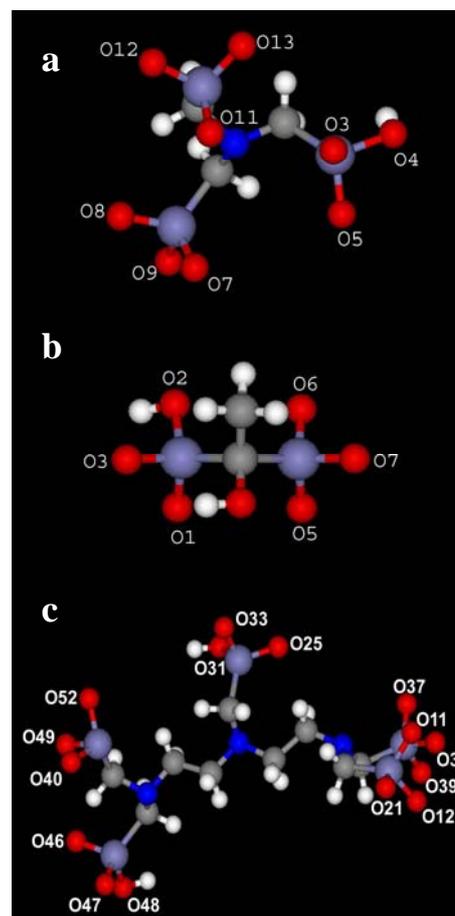
Tal como Black et al (1991) y Bosbach et al (2002) interpretaron para el caso de la barita, los grupos fosfonato de los aditivos probados podrían



**Figura 4.8.** Morfología de la mirabilita: a) calculada (usando el algoritmo BFDH); y b) experimental (imagen de ESEM). Las caras {100} son las de mayor desarrollo.

reemplazar iones sulfato vecinos en la cara de un cristal. De acuerdo con nuestros resultados, sin embargo, la estructura de la superficie de la mirabilita y las distancias entre grupos fosfonato de los aditivos hacen imposible la sustitución simultánea de dos iones sulfato, especialmente en la cara (100) (Tabla 4.2). Tan sólo en el caso del DTPMP, hay una distancia P-P, con valor 11.530 Å, que coincide con la distancia entre S-S en las caras (011) y (002) de la mirabilita (11.510 Å). Pero esas caras no se ven afectadas en su desarrollo en presencia de DTPMP, lo que confirma que este tipo de interacción no explica el efecto inhibitor de los fosfonatos estudiados.

Black et al (1991) sugirieron para la cristalización de yeso en presencia de impurezas que los aditivos ionizados se adsorben mediante enlaces de hidrógeno en las moléculas de agua de hidratación del cristal. Comparando las distancias H-H en la cara (100) de la mirabilita (ver Figura 4.10) y las



**Figura 4.9.** Estructura molecular optimizada de (a) ATMP<sup>5-</sup>, (b) HEDP<sup>3-</sup> y (c) DTPMP<sup>8-</sup>. ● = P; ● = O; ● = N; ○ = H; ● = C

**Tabla 4.2.** Distancias inter-sulfato y inter-fósforo en cristales de mirabilita y en ácidos organofosfónicos.

<b>Mirabilita</b>		<b>Fosfonatos</b>	
<i>Cara</i>	<i>Distancia entre átomos de S (Å)</i>	<i>Aditivo</i>	<i>Distancia entre átomos de P (Å)</i>
(1 0 0)	6.803	ATMP <sup>3-</sup>	4.441
	10.380		4.967
	12.830		5.056
(0 1 1)	11.510	HEDP <sup>5-</sup>	2.989
	16.503		
(1 1 0)	7.695	DTPMP <sup>8-</sup>	4.115
	7.810		5.051
	12.830		6.261
(1 1 $\bar{1}$ )	7.810		7.161
	13.850		7.567
	14.389		8.681
(0 0 2)	7.810		<b>11.530</b>
	10.380		11.956
	11.510		12.050
(1 0 $\bar{2}$ )	10.380		12.216
	11.565		
	13.945		

**Tabla 4.3.** Comparación entre las distancias O-O en moléculas de aditivo optimizadas y distancias H-H en el plano (100) de la mirabilita.

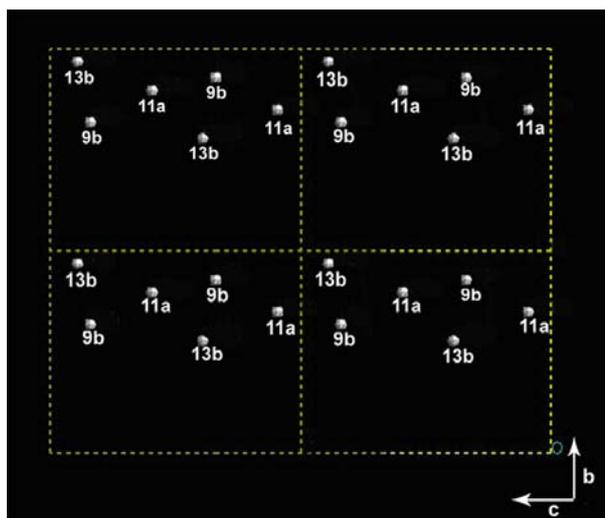
	<i>Distancias O-O en el aditivo (Å)</i>	<i>Distancias H-H en la mirabilita (100) (Å)</i>	<i>% diferencia</i>
<b>HEDP</b> <sup>3-</sup>	O7-O3 (5.815)	13b-9b (5.829)	0.24
	O6-O1 (3.174)	13b-9b (3.196)	0.69
<b>ATMP</b> <sup>5-</sup>	O12 - O5 (7.107)	13b-9b (7.117)	0.14
	O13 - O5 (5.821)	13b-9b (5.829)	0.15
<b>DTPMP</b> <sup>8-</sup>	O49-O39 (13.858)	13b-9b (13.838)	0.14
	O40-O37 (13.735)		0.74
	O46-O37 (13.745)		0.77
	O47-O39 (13.794)		0.31
	O47-O36 (12.945)	13b-13b (12.830)	0.90
	O47-O12 (12.884)		0.42
	O52-O37 (12.619)	13b-9b (12.576)	0.34
	O33-O36 (9.754)	11a-13b (9.804)	0.51
	O33-O12 (9.722)		0.84
	O33-O21 (9.069)	11a-9b (9.133)	0.70
	O33-O39 (9.206)		0.80
	O33-O49 (7.489)	13b-13b (7.545)	0.75
	O52-O47 (6.789)	9b-9b (6.808)	0.30
	O36-O21 (6.772)		0.50
	O25-O11 (6.843)		0.51
	O33-O52 (5.815)	13b-9b (5.829)	0.25
	O39-O11 (3.354)	11a-9b (3.325)	0.88
O39-O12 (3.179)	13b-9b (3.196)	0.53	

*Nota: la nomenclatura de los O y los H corresponde a la indicada en las Figuras 4.9 y 4.10.*

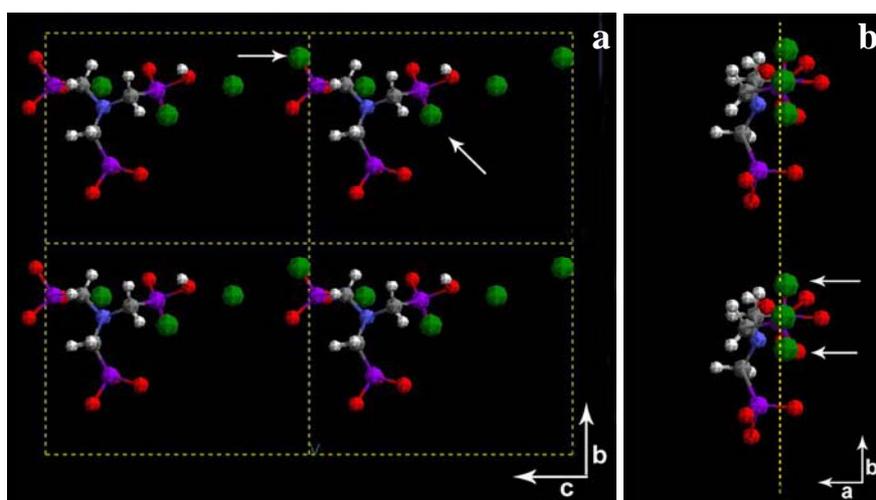
**Tabla 4.4.** Distancias Na-Na en los planos de la mirabilita y distancias O-O en los grupos PO<sub>3</sub><sup>2-</sup> de ATMP<sup>5-</sup> y DTPMP<sup>8-</sup> (sólo se han indicado las distancias O-O que coinciden con menos de un 1% de diferencia tal y como indican los porcentajes entre paréntesis; ninguna de las distancias O-O del HEDP cumplen este requerimiento).

	<i>Mirabilita</i>	<i>ATMP</i> <sup>5-</sup>	<i>DTPMP</i> <sup>8-</sup>
<b>(1 0 0)</b>	7.013	7.058(O3-O9, 0.64 %)	9.754(O33-O36, 0.50 %) 9.722(O33-O12, 0.17 %) 9.754(O33-O36, 0.05 %) 9.722(O33-O12, 0.28 %)
	9.705		
	9.749		
	10.380		
<b>(1 1 0)</b>	7.606	7.902 (O13-O9, 0.04 %)	7.640 (O33-O40, 0.44%) 7.621 (O25-O52, 0.20 %) 7.884 (O25-O21, 0.26 %) 12.945 (O47-O36, 0.90 %) 12.884 (O47-O12, 0.42 %)
	7.905		
	12.830		
<b>(1 1 1̄)</b>	7.606	7.902 (O13-O9, 0.04 %)	7.640 (O33-O40, 0.44%) 7.621 (O25-O52, 0.20 %) 7.884 (O25-O21, 0.26 %) 13.307 (O52-O12, 0.90 %) 13.639 (O46-O36, 0.12 %) 13.563 (O52-39, 0.44 %) 13.715 (O47-O.11, 0.68 %) 13.735 (O40-37, 0.82 %) 13.510 (O40-O21, 0.83 %) 13.745 (O46-O37, 0.90 %) 14.354 (O49-O39, 0.24 %) 14.305 (O40-O39, 0.58 %)
	7.905		
	13.188		
	13.623		
	14.389		

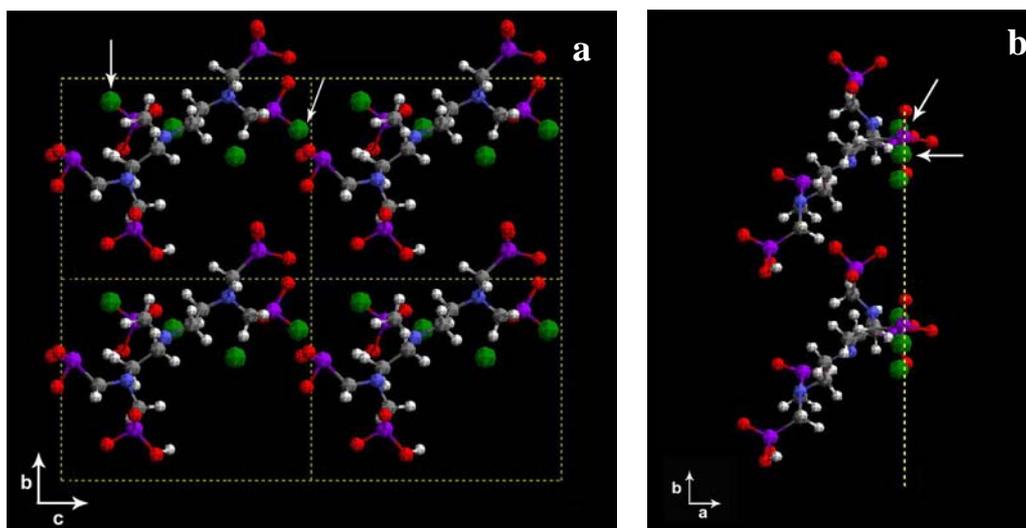
Nota: la nomenclatura de los O corresponde a la indicada en la Figura 4.9.



**Figura 4.10.** Distribución de átomos de H (del agua de hidratación) en la cara (1 0 0) de la mirabilita (se han representado cuatro celdillas unidad).



**Figura 4.11.** Ejemplo de posibles posiciones de adhesión de moléculas de  $\text{ATMP}^{5-}$  en la cara (100) de la mirabilita (se han representado cuatro celdillas unidad): vistas a) superior y b) lateral. Por claridad, solo se han representado los cationes. Las flechas indican enlaces entre  $\text{Na}^+$  y los grupos funcionales desprotonados de las moléculas de aditivo. ● = P; ● = O; ● = N; ○ = H; ● = C; ● = Na



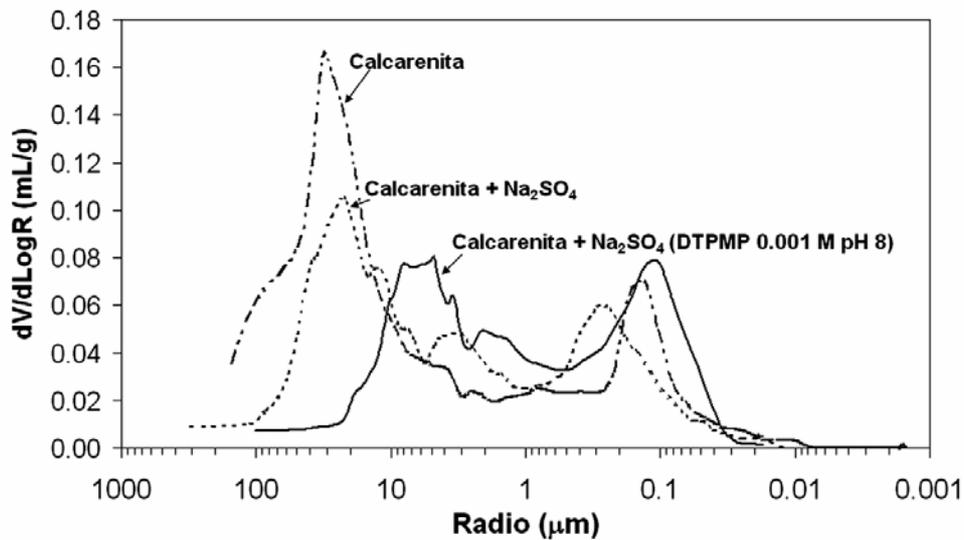
**Figura 4.12.** Ejemplo de posibles posiciones de adhesión de moléculas de DTPMP<sup>8-</sup> en la cara (100) de la mirabilita (se han representado cuatro celdillas unidad): vistas a) superior y b) lateral. Por claridad, solo se han representado los cationes. Las flechas indican enlaces entre Na<sup>+</sup> y los grupos funcionales desprotonados de las moléculas de aditivo. ● = P; ● = O; ● = N; ○ = H; ● = C; ● = Na

distancias O-O en las moléculas de aditivo (Tabla 4.3), todas tienen al menos dos posibles posiciones de adhesión a la cara (100). Por tanto, todos ellos podrían actuar en principio como inhibidores del crecimiento. Sin embargo, HEDP no induce cambios significativos en la morfología de crecimiento de los cristales de mirabilita y no se detectó inhibición de la cristalización a pH 8. Por lo tanto, se cree que los enlaces por puente de hidrógeno pueden contribuir a la inhibición del crecimiento, pero no parece ser éste el mecanismo principal que controla la inhibición de la cristalización de mirabilita en presencia de los fosfonatos.

Cody y Cody (1994) propusieron que la interacción entre ácidos carboxílicos y oxalato cálcico monohidra-

tado tiene lugar debido al enlace de los aditivos a los cationes de la superficie(s) del cristal. En el caso del ATMP<sup>5-</sup> y DTPMP<sup>8-</sup>, se encontró un alto ajuste estructural entre los grupos funcionales de los aditivos y los cationes de sodio presentes en la cara (100) de la mirabilita (Tabla 4.4). Sin embargo, esto no se observó en el caso del HEDP<sup>3-</sup>. En las Figuras 4.11 y 4.12 se muestran ejemplos de posibles posiciones de adhesión del ATMP<sup>5-</sup> y DTPMP<sup>8-</sup> en la cara (100).

En este caso, la modelización molecular coincide con los resultados de los ensayos de cristalización llevados a cabo a pH ligeramente alcalino, mostrando por lo tanto que ATMP y DTPMP inhiben la cristalización del sulfato sódico decahidratado mientras



**Figura 4.13.** Gráficos de distribución de tamaño de poros de testigos de calcarenita antes y después del ensayo de cristalización de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (con y sin aditivos) obtenidos mediante Porosimetría de Inyección de Mercurio.

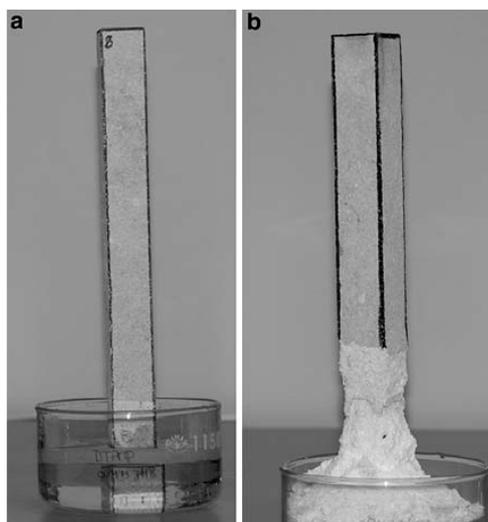
que el HEDP no.

Por otra parte, la modelización molecular es congruente con las observaciones de ESEM del sobredesarrollo de las formas {100} en los cristales de mirabilita formados en presencia de ATMP y DTPMP. Por lo tanto, es posible que ATMP y DTPMP inhiban la cristalización y el crecimiento mediante el bloqueo de escalones de crecimiento. Esto ocurre como resultado de la adsorción en la cara (100) de la mirabilita mediante enlace a los iones sodio de la superficie. Tal interacción puede verse favorecida si los enlaces de hidrógeno también participan en el enlace con la superficie, como propusieron Zieba et al (1996) para el caso del hidroxiapatito.

#### 4.6. ENSAYOS DE CRISTALIZACIÓN EN PIEDRA

##### 4.6.1. Ensayos macroscópicos: succión capilar

La cristalización de sulfato sódico redujo ligeramente la porosidad del material (de 32.2 a 29.5 %) y el radio medio de poro (13.5 a 3.1  $\mu\text{m}$ ). La deposición de cristales de sulfato sódico tiene lugar dentro de los poros más grandes de la piedra, tal y como muestran los resultados de MIP (Figura 4.13), cerca de la superficie, formando capas delgadas de calcarenita de unos pocos milímetros que se desprenden sucesivamente (Figura 4.14). El volumen de poros es de 0.1775 mL/g en el caso de la calcarenita original, mien-



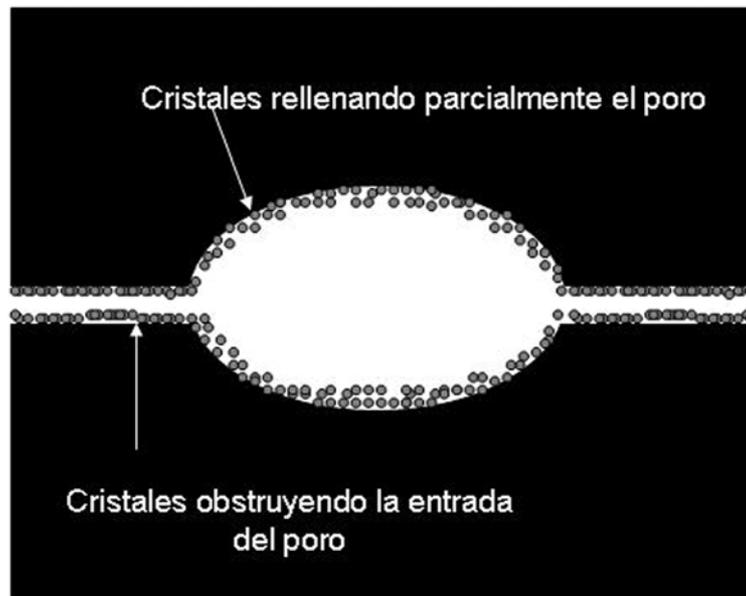
**Figura 4.14.** Daño por sulfato sódico en testigos de calcarenita: a) antes de los ensayos de cristalización y b) después del ensayo de cristalización de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

tras que tras el ensayo de cristalización este valor se reduce a 0.1579 mL/g. En el gráfico de MIP se observa como el máximo situado inicialmente (material original) en torno a 30  $\mu\text{m}$  disminuye y se desplaza a valores de radio más pequeños tras los ensayos de cristalización de sulfato sódico. Este desplazamiento es aún más claro en presencia de DTPMP (Figura 4.13). Esto se debe a la cristalización de la sal tanto en la entrada a los poros, obstruyéndola (lo que desplaza el máximo a valores inferiores de radio de poro) como en el interior de éstos (lo que disminuye la altura del máximo, es decir, el volumen de poros) (Angeli et al, 2007). La Figura 4.15 esquematiza este modelo. En cuanto al máximo situado originalmente en torno a 0.3  $\mu\text{m}$ , se observó como éste se desplazaba hacia valores de radio

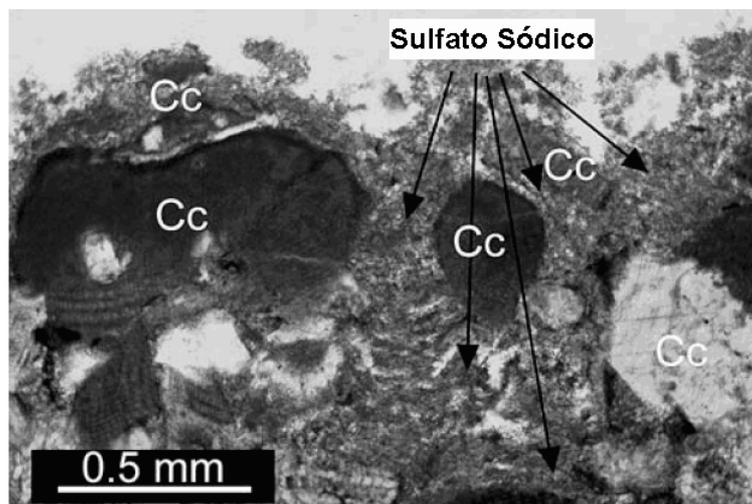
de poro más pequeños pero aumentaba su volumen. Este efecto podría deberse a la formación de grietas en el material así como a la porosidad de los propios cristales de mirabilita cuando se deshidratan a tenardita.

La sal tiende a desprenderse junto con las capas superficiales de calcarenita como mostraron Rodríguez-Navarro y Doehne (1999a), lo que podría explicar porque la porosidad se reduce tan sólo ligeramente, ya que dentro de la piedra alterada permanece poca cantidad de sal. Además, hay que tener en cuenta que en la preparación de la muestra la posible mirabilita precipitada se deshidrata con la consecuente reducción del volumen (en torno a un 300%). Por lo tanto, es lógico pensar que el volumen de poros relleno por la sal es mayor que el estimado mediante esta técnica.

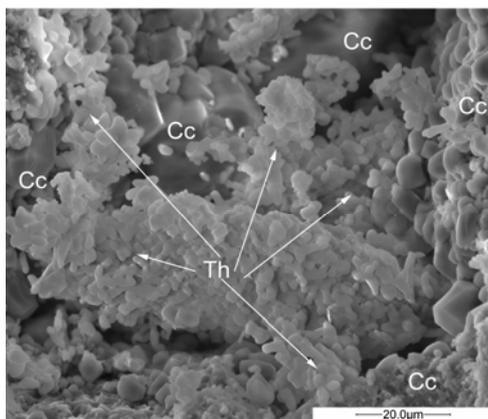
En lámina delgada, el sulfato sódico aparece como agregados microcristalinos oscuros de densidad variable (Figura 4.16) que rellenan los poros a lo largo de las caras de la muestra, extendiéndose hasta unos 3 mm por debajo de la superficie. Es poco probable que este tipo de agregados hayan causado el daño debido a la presión de cristalización ejercida. De cualquier forma, pueden ser productos de la deshidratación no pseudomórficos de cristales de mirabilita con diferente textura (cristales mayores que rellenarían los huecos), capaces de ejercer presión contra las paredes del poro. Algunas de estas inclusiones muestran grietas paralelas a la



**Figura 4.15.** Interpretación de los datos de distribución de tamaño de poros (obtenidos mediante MIP) de calcarenita de Santa Pudía tras los ensayos de cristalización de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . (modificado de Angeli et al, 2007)



**Figura 4.16.** Microfotografía óptica de agregados de cristales de sulfato sódico (masas oscuras) dentro de la calcarenita de Santa Pudía sometida a ensayos de cristalización (Cc: cristales de calcita y microfósiles).



**Figura 4.17.** Microfotografía electrónica de barrido de agregados de cristales de sulfato sódico (Th: tenardita) dentro de la calcarenita de Santa Pudía (Cc: cristales de calcita y microfósiles) sometida a ensayos de cristalización.

superficie que son indicativas de una disminución de volumen en alguna etapa. Tanto el pequeño tamaño de cristal como la variable (baja) densidad de estos agregados junto con la heterogeneidad del sustrato (calcarenita), hace difícil documentar su distribución mediante tomografía de rayos X. Estas observaciones son congruentes con los análisis de las fases de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  formados en calizas porosas efectuados por Ioannou et al (2005) utilizando difracción de rayos X en una línea de sincrotrón. En estos experimentos se detectó la formación de mirabilita en el seno de una caliza oolítica de alta porosidad. Estos análisis muestran que la sal se concentra fundamentalmente en una estrecha zona debajo de la superficie del material, aproximadamente de 2.6 mm de profundidad, dando lugar a daños en el material debido al desprendimiento

de capas de la superficie del mismo (Ioannou et al, 2005). En este caso, se detectó muy poca cantidad de sal (1 % en volumen). La Iglesia et al (1997) y Rodríguez-Navarro y Doehne (1999a) mostraron un modelo de daño similar debido a la cristalización de sulfato sódico en hormigón, dolomías y calizas oolíticas. Por tanto, parece que la cristalización de sulfato sódico (y el daño) se concentra en unos pocos milímetros debajo de la superficie independientemente del tipo de sustrato. Sin embargo, según estas observaciones, no quedaba claro qué fase (mirabilita o tenardita) era la responsable del daño. Las observaciones mediante ESEM de los cristales desarrollados en las probetas de piedra mostraron agregados porosos de cristales de tenardita submicrométricos llenando los poros más grandes de la piedra (Figura 4.17). La fase formada fue identificada como tenardita porque no se deshidrató a pesar de la reducción de la presión en la cámara del ESEM. Aunque no se observó que los agregados presentasen la estructura porosa que preserva la morfología de la mirabilita característica de esta deshidratación (Rodríguez-Navarro y Doehne, 1999a), se supone que estos agregados se formaron tras la deshidratación de los cristales de mirabilita originalmente precipitados. Sin embargo, la nucleación heterogénea de sulfato sódico sobre calcita en poros de calizas puede inducir la precipitación de tenardita y su crecimiento a temperaturas por debajo de 32.4 °C

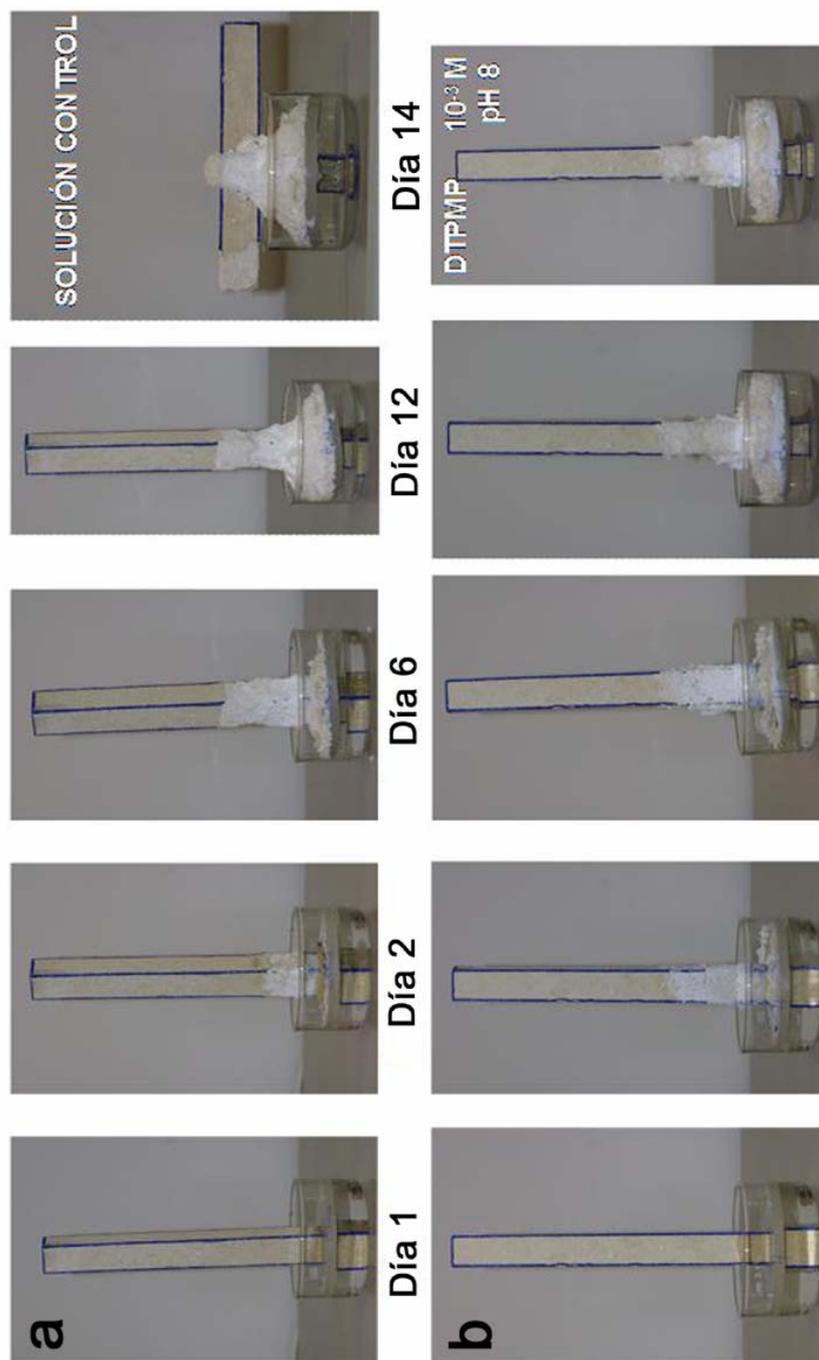
(Rodríguez-Navarro et al, 2000a). Por tanto, no se puede descartar la precipitación directa de tenardita. No obstante, datos de Angeli et al (2007) demuestran que la cristalización de tenardita no genera daños en calizas y areniscas a  $T > 32.4$  °C.

Se estudió también la cristalización de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en la calcarenita en presencia de HEDP, ATMP y DTPMP. La Figura 4.18 muestra una secuencia de imágenes tomadas a intervalos de tiempos regulares. En comparación con el control (solución de sulfato sódico sin aditivos), cuando la cristalización de sulfato sódico tiene lugar en presencia de los fosfonatos (especialmente ATMP y DTPMP) el daño al sustrato se ve reducido. Sin embargo, no se observó la formación de eflorescencias, como cabía esperar según los resultados de los ensayos llevados a cabo en cristalizadores de vidrio, en los que se observaba un considerable incremento del grado de inhibición de la cristalización, lo que según Rodríguez-Navarro et al (2002) se debería traducir en un aumento del volumen de eflorescencias. Este efecto limitado de los aditivos puede deberse a (i) la alta concentración de la solución salina, que puede enmascarar cualquier efecto relacionado con la presencia de los inhibidores (es decir, tan alta concentración hace el ensayo extremadamente dañino, incluso en presencia de inhibidores), o (ii) la adsorción y/o precipitación de los aditivos en las paredes de los poros de la calcarenita. Es necesario resaltar que hay un importante campo de investigación sobre

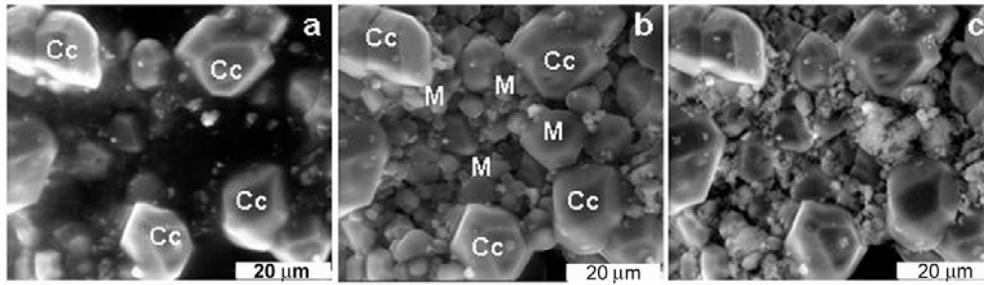
la formación de fosfonatos cálcicos como resultado de la interacción de la solución de fosfonatos con la caliza (Kan et al, 2005). Este efecto puede reducir significativamente la concentración efectiva de los fosfonatos en solución. Sin embargo, este efecto puede ser beneficioso a largo plazo, pues facilita la liberación lenta del inhibidor a lo largo del tiempo en las aplicaciones prácticas.

Los análisis de porosimetría de intrusión de mercurio (MIP) mostraron que los cristales de sulfato sódico tienden a crecer dentro de los poros de la calcarenita en presencia de los fosfonatos, rellanándolos (Fig. 4.13). Estos resultados confirman (así como los experimentos de AFM de disolución de calcita - ver capítulo 7- y los experimentos de cristalización sobre superficies calcíticas in situ en la cámara del ESEM - ver capítulo 8-) que tales aditivos se adsorben (física o, más probablemente, químicamente) en los cristales de calcita, dando lugar a la promoción de la cristalización mediante nucleación heterogénea.

Los grupos fosfonato situados en la superficie de la calcita y dirigidos hacia la solución constituyen un conjunto de sitios de enlace espaciados periódicamente para los átomos de  $\text{Na}^+$ ; debido al ajuste estereoquímico entre algunos de estos aditivos y la mirabilita, la adsorción de iones  $\text{Na}^+$  sobre la calcita reduce la barrera energética para la nucleación de la mirabilita, actuando por tanto la capa de fosfonato como una plantilla que facilita la nucleación orientada de esta



**Figura 4.18.** Secuencia de imágenes de los ensayos de cristalización macroscópica de sulfato sódico en probetas de calcarenita de Santa Pudia: a) solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  saturada y b) solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  saturada + DTPMP 0.001 M pH 8.



**Figura 4.19.** Secuencia de cristalización de mirabilita dentro de los poros de la calcarenita (ESEM): a) la solución salina rellena los poros, b) mirabilita entre los granos de calcita y c) tenardita (a partir de la deshidratación de mirabilita) Cc calcita; M mirabilita.

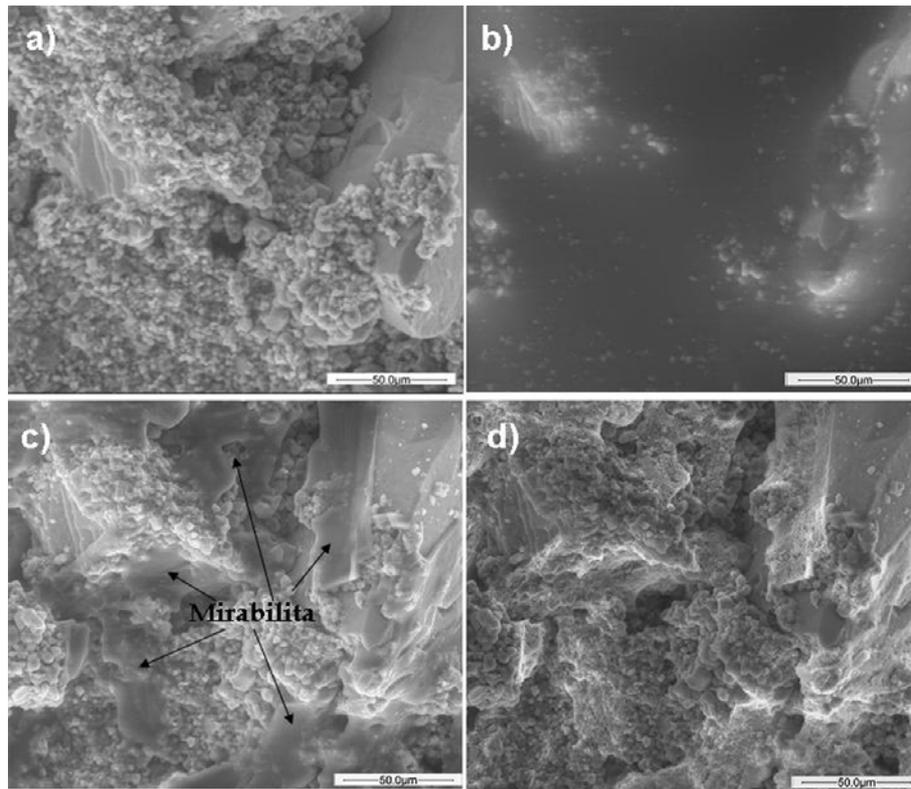
fase. Este efecto inesperado parece reducir la presión de cristalización porque la cristalización tiene lugar a una sobresaturación más baja. Por ello, se observa una reducción general del daño a la calcarenita (Figura 4.18).

#### 4.6.2. Ensayos microscópicos: ESEM

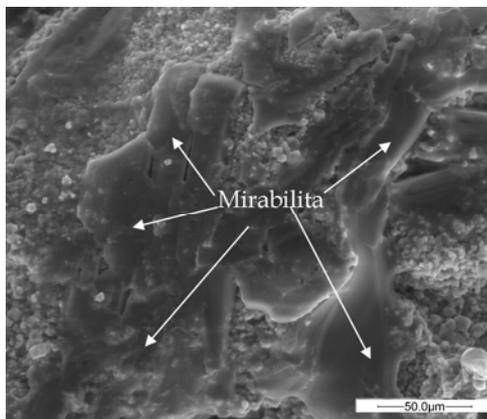
La Figura 4.19 muestra una secuencia de microfotografías de ESEM del estudio dinámico de la delicuescencia, cristalización y deshidratación de cristales de sulfato sódico (mirabilita) en el interior de los poros de la calcarenita de Santa Pudia. La cristalización y el crecimiento de la mirabilita tuvo lugar tras la reducción de la presión en la cámara a 6.1 Torr, que posteriormente se deshidrató tras la reducción de la presión a 2.8 Torr, formándose tenardita (Figura 4.19c). Es importante resaltar que los cristales euhédricos de mirabilita tienden a crecer dentro de los poros más grandes. En primer lugar, esto demuestra que el daño a la calcarenita ocurre tras la cristalización de mirabilita a una sobresaturación relativamente baja (puesto que se forman cristales, con

morfologías próximas al equilibrio). Además, el crecimiento observado dentro de los poros más grandes está de acuerdo con los resultados de MIP y con el modelo propuesto por Wellman y Wilson (1968) según el cual los poros más pequeños aportan solución a los poros más grandes, donde la cristalización tiene lugar. Sin embargo, las limitaciones del ESEM no permiten identificar si la mirabilita también cristalizó en los meso y microporos ( $r < 100$  nm) donde teóricamente las presiones de cristalización serían mayores según el modelo de Everett (1961).

Se llevaron a cabo el mismo tipo de estudios dinámicos de cristalización en el seno de la calcarenita *in situ* en la cámara del ESEM en presencia de aditivos (Figura 4.20). En este caso, y en particular en presencia del DTPMP, se observó como los cristales de mirabilita se disponían de forma compactada, orientada, rellenando los poros del sustrato y actuando en cierto modo como material cementante (Figura 4.21). Como se verá en capítulos posteriores, esto es congruente con la cristalización de mirabilita dirigida



**Figura 4.20.** Secuencia de cristalización de mirabilita en presencia de DTPMP dentro de los poros de la calcarenita (ESEM): a) calcarenita sin sales; b) la solución salina rellena los poros, b) la mirabilita rellena los poros de la calcarenita, actuando como cementante y c) tenardita (formada a partir de la deshidratación de mirabilita).



**Figura 4.21.** Detalle de los cristales de mirabilita precipitados *in situ* en la cámara del ESEM dentro de fragmentos de calcarenita.

por una plantilla de moléculas orgánicas adsorbidas sobre el sustrato. Así, los ensayos microscópicos están de acuerdo con los ensayos a mayor escala realizados con probetas de calcarenita en los que, por otra parte y como consecuencia de este efecto de cristalización dirigida, se observó una reducción general del daño a la piedra.

#### 4.7. CONCLUSIONES

Los distintos aspectos puestos de manifiesto en este capítulo contribuyen a

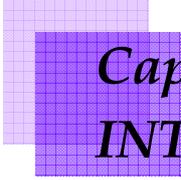
un mejor conocimiento de aspectos claves en el estudio del daño debido a la cristalización de sulfato sódico, sal muy común y dañina, tanto en espacios abiertos como confinados (poros). Asimismo, los fosfonatos estudiados, en particular el DTPMP, mostraron una fuerte interacción con el sulfato sódico. Esta interacción está asociada a su adsorción en caras específicas de la mirabilita. Ello es posible debido a la afinidad estereoquímica entre las moléculas de DTPMP y la estructura de la mirabilita. Además de establecer enlaces con los átomos de  $\text{Na}^+$ , se establecen enlaces por puentes de hidrógeno entre los grupos funcionales del aditivo y las moléculas de agua existentes en los cristales de mirabilita, que potencian sus efectos en la cristalización de mirabilita. Para que la interacción aditivo-cristal sea efectiva (en términos de inhibición de la cristalización) es necesario que los grupos funcionales estén altamente desprotonados, lo cual ocurre a pH relativamente elevados. Sin embargo, un pH excesivamente alto aumenta la carga negativa de la superficie del cristal y por tanto las fuerzas repulsivas entre el cristal y el aditivo (con igual carga) impiden la adsorción de éste sobre la superficie del cristal y, por tanto, reduce su potencial como inhibidor de la cristalización.

Sin embargo, cuando los aditivos están en presencia de un sustrato calcáreo, el sulfato sódico cristaliza en el interior del sustrato, rellenando los poros del material y reduciendo los daños causados al sustrato pétreo (en

comparación con la ausencia de aditivo). Parece ser que en presencia de calcita (principal constituyente de la piedra caliza ornamental), los aditivos forman una capa sobre ésta. A causa de la afinidad estereoquímica entre la capa de aditivo y la sal, se potencia la nucleación heterogénea de esta fase (mirabilita) a muy baja sobresaturación (efecto plantilla). La reducción de la sobresaturación se traduce en la generación de una baja presión de cristalización, lo que minimiza los daños. Este tipo de tratamientos podrían en el futuro ser aplicados con éxito en intervenciones de conservación para prevenir los daños asociados a la cristalización de sulfato sódico en rocas calcíticas.

No obstante, hay algunos aspectos que no han quedado totalmente aclarados y que serán abordados en capítulos sucesivos:

- a) estudiar la influencia de las sales en la disolución del sustrato calcáreo (deterioro químico) y el efecto de los aditivos en este proceso.
- b) corroborar la existencia del efecto plantilla y de la formación de capas de fosfonatos en la superficie de calcita.
- c) por último, será necesario efectuar ensayos *in situ* de aplicación de este tipo de tratamiento, en edificios históricos como puede ser el Monasterio de San Jerónimo, afectados por problemas de alteración de sales, y evaluar la eficacia de dicho tratamiento.



***Capítulo 5. ESTUDIO DE LA  
INTERACCIÓN DE ADITIVOS  
ORGÁNICOS Y MATERIA  
CRISTALINA (II):  $MgSO_4$***



# 5. ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN DE ADITIVOS ORGÁNICOS Y MATERIA CRISTALINA (II): $MgSO_4$

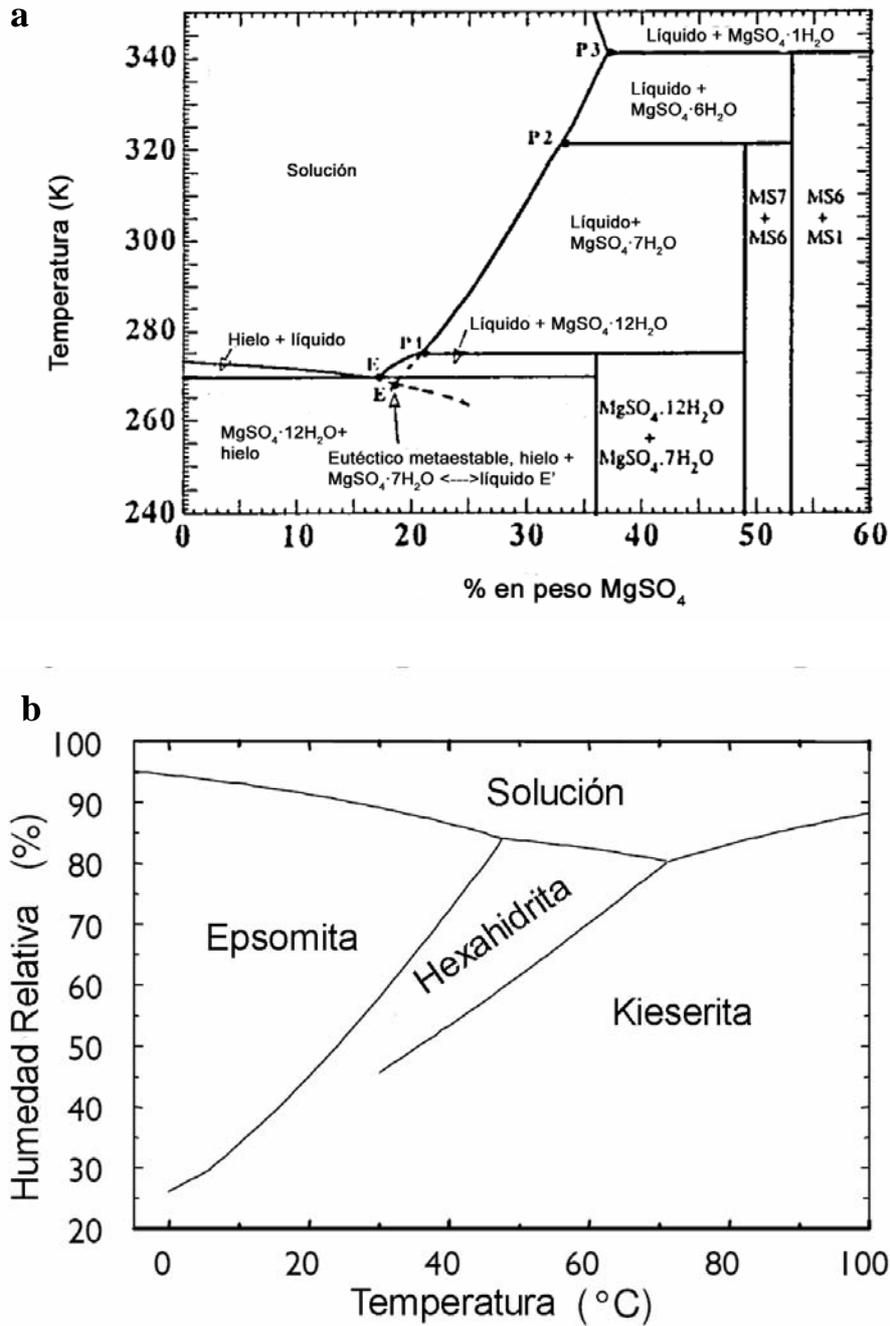
## ABSTRACT

Magnesium sulfate salts are quite common in the built heritage affected by salt weathering. However, their damage mechanism has not yet been clarified.  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  (epsomite) tends to precipitate within porous supports as anhedral wax-like aggregates distributed homogeneously throughout the stone pore system (large and small pores). This crystallization behaviour led to crack development throughout the bulk stone. The contrasting weathering behaviour of this sulfate compared with sodium sulfate (see previous chapter) can be explained by considering differences in flow dynamics of solutions within porous materials connected with the higher viscosity of  $MgSO_4$  saturated solution. Epsomite nucleation is strongly inhibited in the presence of ATMP, DTPMP and PA. These additives also act as habit modifiers promoting growth along the [001] direction. Additives attach preferentially on epsomite {110} faces, at edges of monolayer steps parallel to [001]. Step pinning and the eventual arrest of step propagation along  $\langle 110 \rangle$  directions account for the observed habit change, as it was determined from atomic force microscopy (AFM) and environmental scanning electron microscopy (ESEM) observations. H-bonding between the functional groups of additives and water in epsomite {110} appears to be the principal mechanism of additive-epsomite interaction, as shown by Fourier transform infrared spectrometry (FTIR) and molecular modeling. This was confirmed by the study of the thermal dehydration of epsomite crystals grown in the presence and absence of organic additives by means of thermogravimetry (TG), differential scanning calorimetry (DSC), X-ray thermodiffraction (XRTD), and ESEM. Kinetic parameters ( $E_a$  and  $A$ ) were determined for the main dehydration step (25-160 °C), by applying different methods to nonisothermal TG data obtained at different heating rates. Both  $E_a$  and  $A$  values increased in the presence of the most effective crystallization inhibitors tested. H-bonding may account for this effect. In situ, hot-stage ESEM observations of the thermal dehydration of epsomite crystals are consistent with the nonisothermal kinetic study and, along with XRTD results, allow us to propose that the dehydration is a 3D phase boundary reaction. Molecular modeling also shows that DTPMP displays a high stereochemical matching with epsomite {110} surfaces, which can explain why this is the most effective inhibitor tested. Macroscale crystallization tests using a calcarenite support show that damage is significantly reduced when epsomite crystallization occurs in the presence of the tested additives. This is especially evident in the case of DTPMP. The use of such effective crystallization inhibitors may lead to more efficient preventive conservation of ornamental stone affected by epsomite crystallization damage.

## 5.1. INTRODUCCIÓN

La epsomita ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ), un mineral evaporítico ampliamente distribuido en el mundo, es la fase más común del sulfato magnésico en la tierra (Hardie, 1984). El término epsomita fue utilizado por primera vez por de la Métherie en 1806 para referirse a la sal amarga que se forma en las fuentes termales de Epsom, Surrey (Reino Unido), aunque existen referencias anteriores a esta sal (ver la revisión de Fortes -2005-). Según la comunidad científica esta sal ha jugado diversos papeles durante los últimos cuatro siglos (Fortes, 2005). Tiene numerosas aplicaciones médicas y farmacéuticas, como por ejemplo el tratamiento de arritmia cardiaca, asma, eclampsia y cálculos biliares. También ha sido ampliamente utilizado en agricultura (como fertilizante), fabricación de algodón y seda, procesado del hierro, y como aditivo en explosivos. Es la materia prima para la fabricación de varios reactivos químicos que contienen magnesio y también tiene aplicaciones en el campo de las medidas dosimétricas (Ramalignom et al, 2001). Además, la epsomita ha atraído recientemente la atención de un gran número de investigadores porque los sulfatos de magnesio han sido identificados en meteoritos (Kargel, 1991) y su presencia ha sido detectada en la superficie de Marte (Vaniman et al, 2004; Wang et al, 2006) y los satélites de Júpiter,

Europa y Ganímedes (McCord et al, 1998, 2001a y 2001b). Por otro lado, los sulfatos de magnesio se encuentran entre las sales más comunes y dañinas presentes en edificios históricos (Goudie y Viles, 1997a). Tales sulfatos provienen principalmente de aguas subterráneas, del agua de mar, de la contaminación atmosférica (Amoroso y Fassina, 1983), y de la alteración (disolución) de morteros de cal dolomítica o de dolomías de uso en edificios históricos (Cobourn et al, 1993; La Iglesia et al, 1994; Laue et al, 2004; Fort et al, 2005). En este capítulo se presentan los resultados del estudio en detalle (tanto a macro como a microescala, además de a escala molecular) de la interacción epsomita-aditivo, como un primer paso para elucidar si es posible utilizarlos para prevenir la alteración de rocas ornamentales porosas afectadas por dicha sal y así diseñar y aplicar tales aditivos en intervenciones de conservación. Los inhibidores investigados incluyen: (1) *ácidos policarboxílicos* (ácido cítrico, CA; sal sódica del ácido aspártico, AAS; sal sódica del ácido poliacrílico, PA), (2) *ácidos polifosfónicos* como HEDP (ácido 1- hidroxietildien-1,1- difosfónico), ATMP (ácido aminotri (metilfosfónico)) y DTPMP (ácido dietiltri (metilfosfónico)) (3) y compuestos con *grupos carboxílicos y fosfónicos* (sal sódica del ácido 2 - fosfobutano - 1, 2, 4-tri-carboxílico, PBTC).



**Figura 5.1.** Diagramas de fases del sistema  $MgSO_4$ - $H_2O$ : (a) diagrama de concentración en porcentaje en peso-temperatura (modificado de Hogenboom, 1995); (b) diagrama temperatura-humedad relativa (modificado de Juling et al, 2004).

**Tabla 5.1.** Características principales de las sales de sulfato magnésico (modificado de López-Arce y Doehne, 2007).

Sulfato de Magnesio	Fórmula Química	Sistema/grupo puntual	Dureza	Densidad relativa	Hábito común
Epsomita	MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	Rómb./222	2-2 <sup>1/2</sup>	1.68	Fibroso a acicular; estalactítico; masas redondeadas
Hexahidrita	MgSO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O	Monoc./2/m	n.d.	1.76	Columnas gruesas a fibroso
Pentahidrita	MgSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	Monoc./2/m	3 <sup>1/2</sup>	1.90	Masivo; granos gruesos a finos
Starkeyita	MgSO <sub>4</sub> · 4H <sub>2</sub> O	Monoc./2/m	n.d.	2.01	Masivo; eflorescencias pulverulentas
Kieserita	MgSO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	Tric./ $\bar{1}$	n.d.	2.57	Masivo, grano fino; placas

*n.d.* no determinado

## 5.2. PROPIEDADES DEL SULFATO MAGNÉSICO

La Tabla 5.1 resume las principales características de las sales de sulfato magnésico con diferentes estados de hidratación. Las únicas fases pertenecientes al sistema MgSO<sub>4</sub> · nH<sub>2</sub>O que aparecen de forma natural en la Tierra son la epsomita (MgSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O, 51 % en peso de agua), hexahidrita (MgSO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O, 47 % en peso de agua) y kieserita (MgSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O, 13 % en peso en agua) (Vaniman et al. 2004), aunque se han descrito otras fases con 5, 4, 3, 2 y 1.5 moléculas de agua. La Figura 5.1a muestra el diagrama de fases (temperatura-concentración) del sistema MgSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O.

### 5.2.1. Mineralogía del grupo del sulfato magnésico

Todas las sales de este grupo consisten en tetraedros de SO<sub>4</sub> y octaedros de Mg(O,H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>; algunas incluyen agua extrapoliédrica (agua que no está en coordinación octaédrica con el Mg). Los cristales de epsomita presentan morfologías prismáticas, que se transforman en productos desorganizados con una textura amorfa durante el proceso de deshidratación. Las fases con 5 y 6 moléculas de agua presentan morfologías alargadas según la dirección del eje c. Los hidratos con 3 y 4 moléculas de agua tienen morfologías similares al diamante, mientras que el dihidrato se presenta en forma de

agregados de cristales aciculares muy finos. La kieserita se presenta, sin embargo, en granos demasiado pequeños para ser observada su morfología mediante microscopía óptica. En la superficie de materiales porosos de construcción los hábitos más frecuentemente observados son prismáticos y aciculares (López-Arce y Doehne, 2007).

### 5.2.2. *Termodinámica*

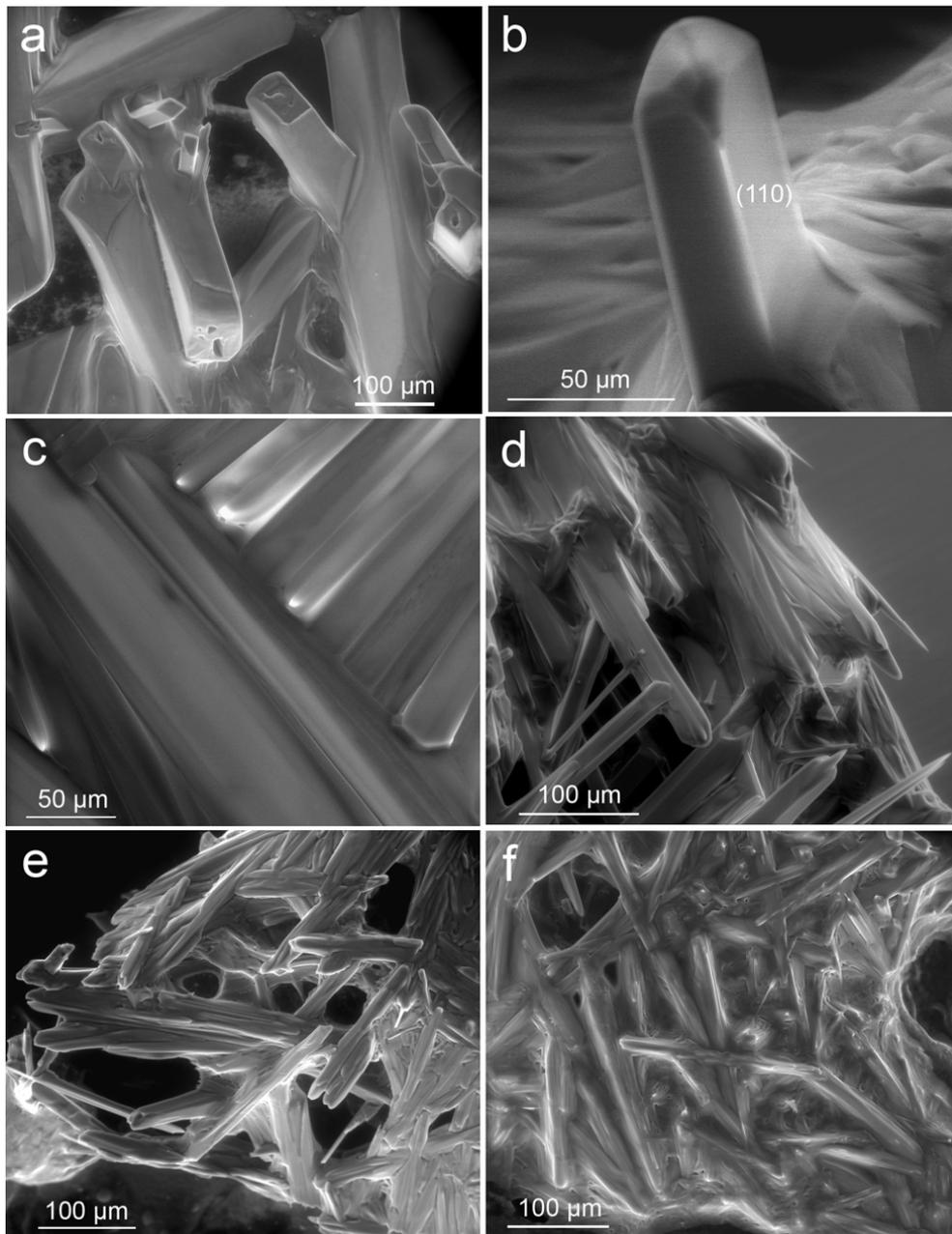
La epsomita es una sal muy soluble cuya solubilidad aumenta rápidamente con la temperatura. Su humedad relativa de equilibrio a 20 °C es 90.1 %, aunque este valor se ve modificado en presencia de otras sales. Por encima de 25 °C, sólo epsomita, hexahidrita y kieserita son estables en solución acuosa (López-Arce y Doehne, 2007). La epsomita se transforma rápidamente en hexahidrita mediante la pérdida de agua extrapoliédrica; esta transición es reversible y ocurre entre un 50- 55% de humedad relativa a 298 K y a temperaturas más bajas cuando la actividad del agua disminuye (Vaniman et al, 2004). La Figura 5.1b muestra el diagrama de fases convencional (temperatura- humedad relativa) para el sistema  $MgSO_4-H_2O$ .

### 5.3. RESULTADOS: FASES Y MORFOLOGÍA

En los ensayos macroscópicos de cristalización (cristalizadores de vidrio),

la fase formada tanto en el control como en presencia de los aditivos fue la epsomita identificada mediante difracción de rayos X. Esto se ajusta a los resultados de Hogenboom et al (1995), según el cual a temperatura ambiente y por debajo de 48 °C la epsomita es la fase estable en equilibrio con una solución acuosa (Figura 5.1a). No se observaron compuestos aditivo-Mg (por ejemplo, fosfonatos de magnesio).

La Figura 5.2a muestra los cristales de epsomita con morfologías próximas al equilibrio formados en el caso del control, donde la forma {110} es predominante (Calleri et al, 1984). En presencia de los aditivos, se observaron cambios importantes en la morfología de los cristales, especialmente cuando éstos se dosificaron a altas concentraciones (0.1 M). Los cristales evolucionan desde formas prismáticas, casi equidimensionales, hasta formas aciculares, distribuidas en agregados radiales, especialmente en presencia de ATMP, DTPMP y PA. Este cambio no es tan drástico en el caso del HEDP, lo que puede deberse a que no hay un ajuste estructural entre los grupos funcionales de este aditivo y las caras de la epsomita. La última explicación no es congruente, sin embargo, con el alto porcentaje de inhibición alcanzado en presencia de HEDP (ver sección 5.4). Tanto el ácido cítrico como aspártico mostraron poca influencia en la morfología de crecimiento de los cristales de epsomita.



**Figura 5.2.** Microfotografías de ESEM de cristales de epsomita formados a partir (a y b) de la solución pura, y en presencia de (c) HEDP, (d) ATMP, (e) DTPMP y (f) PA (concentración de aditivo 0.01 M).

Los cambios en la morfología observados en el caso de ATMP, DTPMP y PA sugieren que existe una cierta interacción (fuerte) entre los cristales de epsomita y estos aditivos.

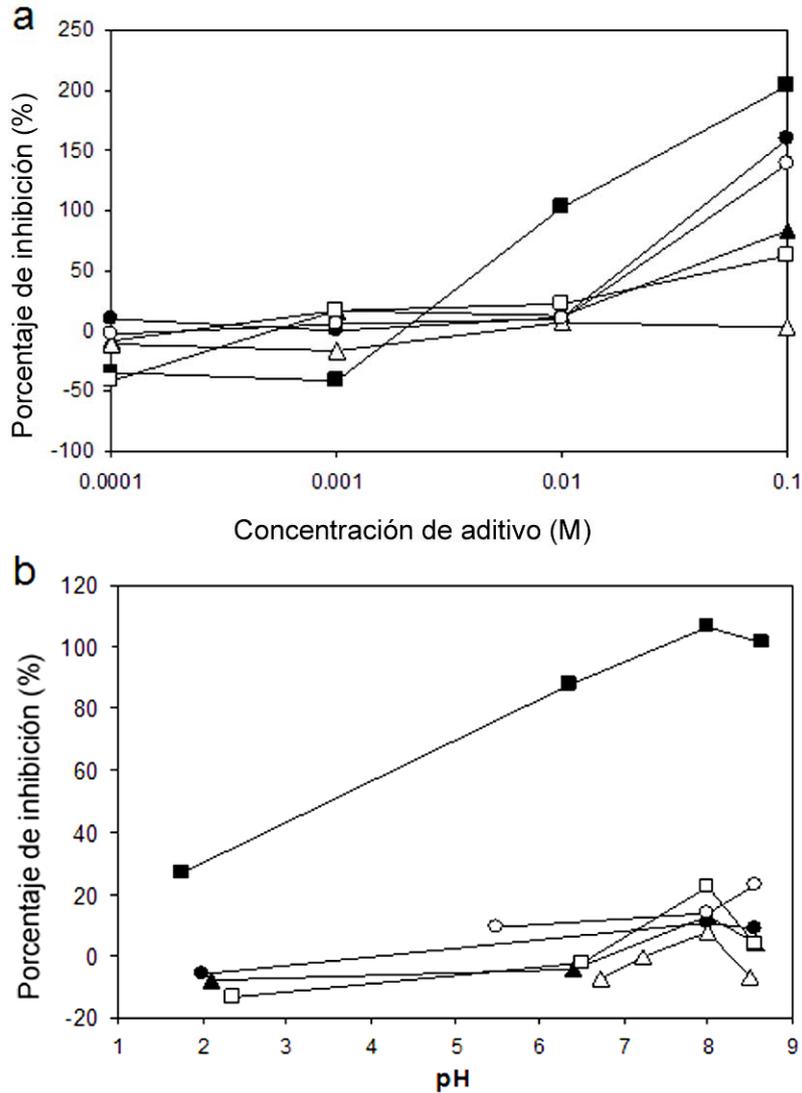
Los mecanismos de la interacción aditivo-cristal pueden ser determinados mediante la observación de los cambios en la morfología de crecimiento, como describen Sikiriç et al (2000). Estos autores sugieren que la morfología de un cristal en crecimiento viene determinada por la velocidad de crecimiento relativo de sus caras. Cuanto más rápido es el crecimiento en la dirección perpendicular a una cara, más pequeña aparece ésta en el cristal. Teniendo esto en cuenta, las interacciones anteriormente mencionadas pueden interpretarse mediante la adsorción preferencial de los aditivos en las caras (110) de la epsomita. El crecimiento de estas caras es retardado, lo que da lugar a un sobredesarrollado de la forma {110} que cambia el hábito de los cristales de prismático a acicular (Figuras 5.2d, e y f).

En algunos casos, se observó la forma {020} en la morfología de crecimiento, forma que se desarrollaba especialmente en presencia de DTPMP y PA. Esta observación sugiere que también tiene lugar la adsorción de estos aditivos en estas caras, dando lugar a cristales de epsomita con morfologías planares.

#### 5.4. SOBRESATURACIÓN CRÍTICA Y TIEMPO DE INDUCCIÓN: EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE ADITIVO Y pH

En todos los casos, se observó una tendencia clara de aumento en el porcentaje de inhibición asociado a la concentración de aditivo (Figura 5.3a). En general, el porcentaje de inhibición aumenta con la concentración de aditivo, siendo máximo a concentraciones elevadas. Esto puede deberse a un mayor grado de cobertura de la superficie del cristal por parte del aditivo a medida que aumenta su concentración. Lo anterior sugiere que la interacción tiene lugar por adsorción en terrazas, ya que cuando ésta tiene lugar en kinks, generalmente la concentración de aditivo necesaria para inhibir la cristalización es menor (Nancollas, 1984).

En cuanto al pH, se observó una tendencia similar a la observada para el sulfato sódico. Se alcanza un valor máximo a pH 8-8.5 (Figura 5.3b), y a partir de allí el porcentaje de inhibición disminuye. La Figura 5.4 muestra la distribución de especies iónicas para el ácido aspártico, ácido cítrico y poliacrilato, calculada a partir de los valores publicados de pK (Dawson et al, 1989; Chen et al, 2000). La distribución iónica para los fosfonatos puede encontrarse en el capítulo 4 (Figura 4.4). De nuevo, el incremento en las



**Figura 5.3.** (a) Porcentaje de inhibición del crecimiento (G.I.) vs. concentración de inhibidor (a pH ~ 8) para soluciones saturadas de sulfato magnésico; y (b) porcentaje de inhibición del crecimiento vs. pH (concentración de aditivo = 0.01M) para soluciones saturadas de sulfato magnésico: (○) ATMP, (▲) HEDP, (■) DTPMP, (□) CA, (△) AAS, y (●) PA.

fuerzas de repulsión electrostáticas entre la superficie del cristal (cada vez más cargada negativamente) y las moléculas de aditivo (cada vez más desprotonadas) puede explicar esta

tendencia con el incremento del pH. Por tanto, y desde el punto de vista de eficacia inhibidora, 8 parece ser el pH más adecuado para la aplicación de los inhibidores. En el caso del PA, la

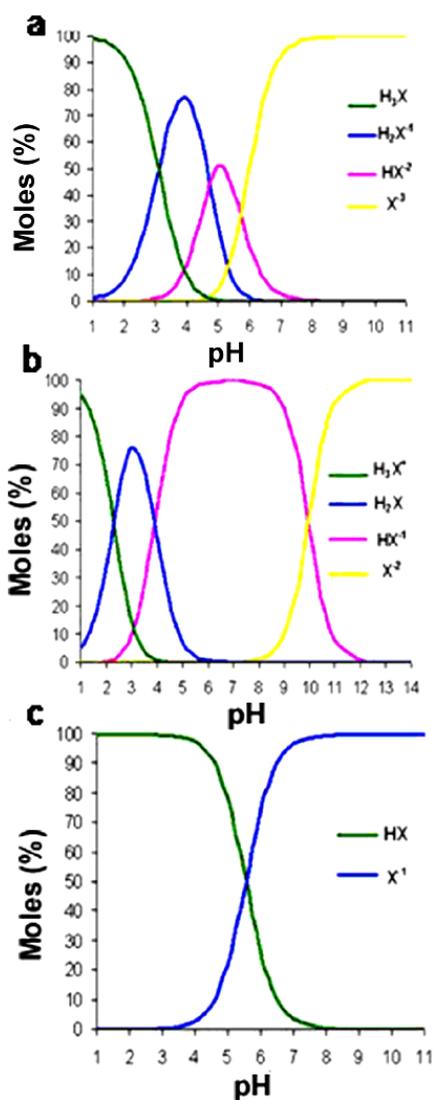


Figura 5.4. Distribución de especies iónicas en función del pH: (a) CA; (b) AAS; y (c) PA.

capacidad inhibidora aumenta continuamente con el pH. Merece la pena destacar el alto porcentaje de inhibición mostrado por el DTPMP (~ 200 %) a alta concentración (0.1 M) y pH (8). ATMP, HEDP y PA también mos-

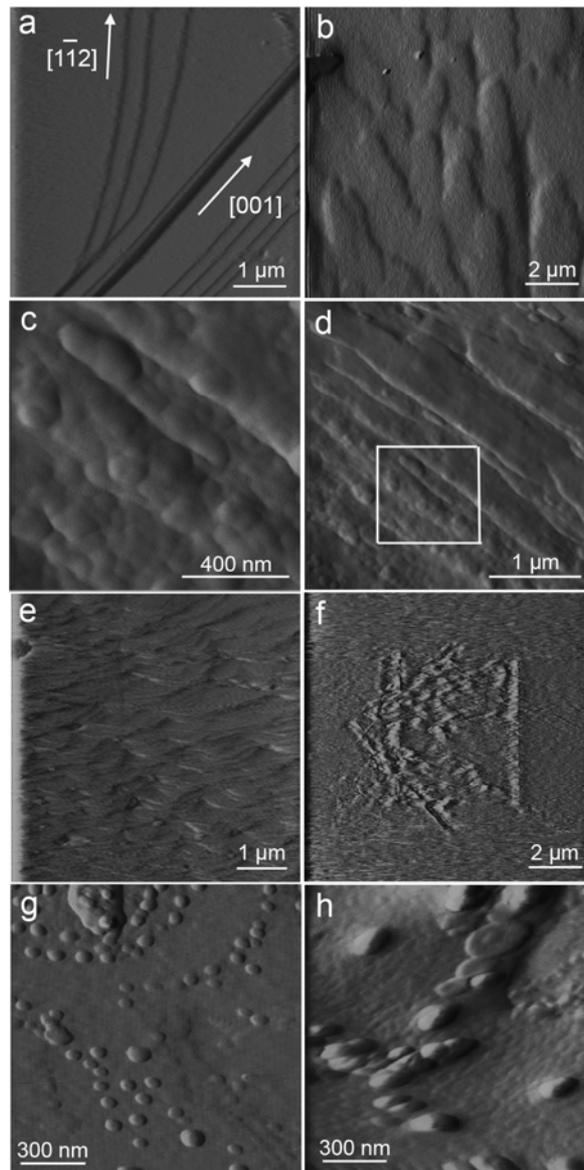
traron una alta capacidad inhibidora en estas mismas condiciones (G.I. ~ 80-160). El ácido cítrico mostró una efectividad moderada (G.I. ~ 60 %) mientras que la sal sódica del ácido aspártico no tuvo ningún efecto detectable en la cristalización de la epsomita, al menos en las condiciones de los experimentos.

Estos resultados evidenciaron que tanto los fosfonatos como el PA son muy efectivos como inhibidores de la cristalización de sulfato magnésico. Sin embargo, a las concentraciones más bajas, actúan como promotores. Esto puede explicarse teniendo en cuenta que, a bajas concentraciones, las moléculas de aditivo se adsorberán en la superficie de vidrio del cristalizador. Tales moléculas adsorbidas pueden actuar como una plantilla para la nucleación heterogénea de la epsomita a muy baja sobresaturación. Un efecto similar ha sido descrito para el caso de la mirabilita y el hidroxiapatito (Jiang et al 2005). A concentraciones mayores de aditivo, hay bastantes moléculas del mismo en solución como para ser capaces de adsorberse en la superficie de los núcleos de epsomita con un tamaño inferior al crítico, por tanto inhibiendo la nucleación de la epsomita y aumentando los valores de G.I. En el caso de los fosfonatos, la formación de complejos entre Mg y fosfonato (Nowack, 2003) podría también contribuir a los altos valores de G.I. observados a altas concentraciones de aditivo.

## 5.5. MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA

El crecimiento de la epsomita en soluciones puras tiene lugar según escalones planos paralelos a la dirección [001]. Junto al borde del cristal, aparecen además escalones paralelos a la dirección  $[1\bar{1}2]$ . La Figura 5.5a muestra dos series de escalones paralelos a las direcciones [001] y  $[1\bar{1}2]$ , respectivamente. Los escalones paralelos a [001] tienen una altura de unos 4 Å lo que corresponde a media celdilla en la dirección [110] ( $d_{110} = 8,44$  Å), mientras que los escalones paralelos a la dirección  $[1\bar{1}2]$  tienen una altura de  $\sim 8$  Å (un espaciado en la dirección [110]). Los aditivos más efectivos como inhibidores de la nucleación y modificadores del hábito (DTPMP, ATMP, HEDP y PA), mostraron también un efecto claro en el crecimiento de la epsomita a escala atómica. Las caras (110) de los cristales de epsomita precipitados en presencia de PA y DTPMP son más rugosas que las de los cristales puros. Además, parece que las moléculas de aditivo adheridas en la cara (110) interrumpen el desplazamiento de los escalones dando lugar a la formación de protuberancias (núcleos) en la superficie del cristal (Lacman, 1997; Piana, 2005; Freij 2005) tal y como muestra la Figura 5.5b. Además, la Figura 5.5b muestra islas de crecimiento que probablemente son debidas a la nucleación

bidimensional en la superficie, morfología típica del mecanismo de crecimiento conocido como “birth-and-spread” (Pina et al, 1998). Estas observaciones indican crecimiento a alta sobresaturación, lo que está de acuerdo con los datos de G.I. La Figura 5.5c muestra una imagen de AFM de detalle de algunos de estos núcleos en la cara (110) de un cristal de epsomita precipitado en presencia de PA. Estos núcleos tienen una altura de aproximadamente 40-50 nm. Es importante remarcar que la propagación de los escalones de crecimiento a lo largo de la dirección [110] se ve dificultada por la adsorción de aditivo, lo que origina los pronunciados bordes de escalón observados a lo largo de la dirección [001] (Figura 5.5d). Este último efecto es congruente con la morfología acicular de los cristales de epsomita alargados según la dirección [001] y observados en el estudio mediante ESEM. En el caso de la presencia de ATMP, las caras (110) de los cristales de epsomita mostraron escalones con textura digitada o en “dientes de sierra”, lo que en inglés se denomina *scalloped steps* (Figura 5.5e), textura que generalmente se relaciona con lo que se conoce como “*step pinning*”. Este proceso ocurre cuando una molécula de inhibidor se adsorbe en el borde de un escalón, interfiriendo en su avance y reduciendo la energía libre del borde del mismo. Los aniones así adsorbidos hacen que la adición de las unidades de crecimiento a los bor-



**Figura 5.5.** Imágenes de AFM de superficies (110) de epsomita mostrando: (a) escalones de crecimiento paralelos a las direcciones [001] y  $[1\bar{1}2]$  en un cristal puro; (b) escalones con textura digitada desarrollados en presencia de DTPMP; (c) núcleos secundarios formados en presencia de PA; (d) vista general del área (cuadrado) mostrada en (c) donde se observan escalones desarrollados a lo largo de la dirección [001]; (e) escalones “scaloped” (orientados a lo largo de la dirección [001]) formados en presencia de ATMP; (f) capa blanda de material (aditivo) desarrollada sobre los cristales formados en presencia de HEDP; (g) núcleos bidiimensionales en cristales formados en presencia de PA y (h) CA. La concentración de los aditivos fue en todos los casos 0.01 M.

des de los escalones sea discontinua, generándose esta morfología característica (Freij, 2005). La dureza de la superficie (110) de los cristales precipitados en presencia de HEDP es considerablemente menor que la de los cristales puros, viéndose afectada de manera importante por la punta de la sonda del AFM. Esta superficie parece estar cubierta de una película orgánica que la hace más blanda, y que es retirada por la punta cuando escanea la superficie (Figura 5.5f). Un efecto similar fue observado por Pina et al (2004) en el caso del crecimiento de barita en presencia de altas concentraciones de fosfonatos. En el caso de los cristales de epsomita precipitados en presencia de CA y AAS, se observó nucleación secundaria en la cara (110) (Figura 5.5g y 5.5h). Sin embargo, no se observó *step pinning*. Estas observaciones son congruentes con el limitado efecto inhibitor de la cristalización de la epsomita de estos dos últimos aditivos. Las morfologías observadas se repitieron también cambiando el ángulo de escaneo.

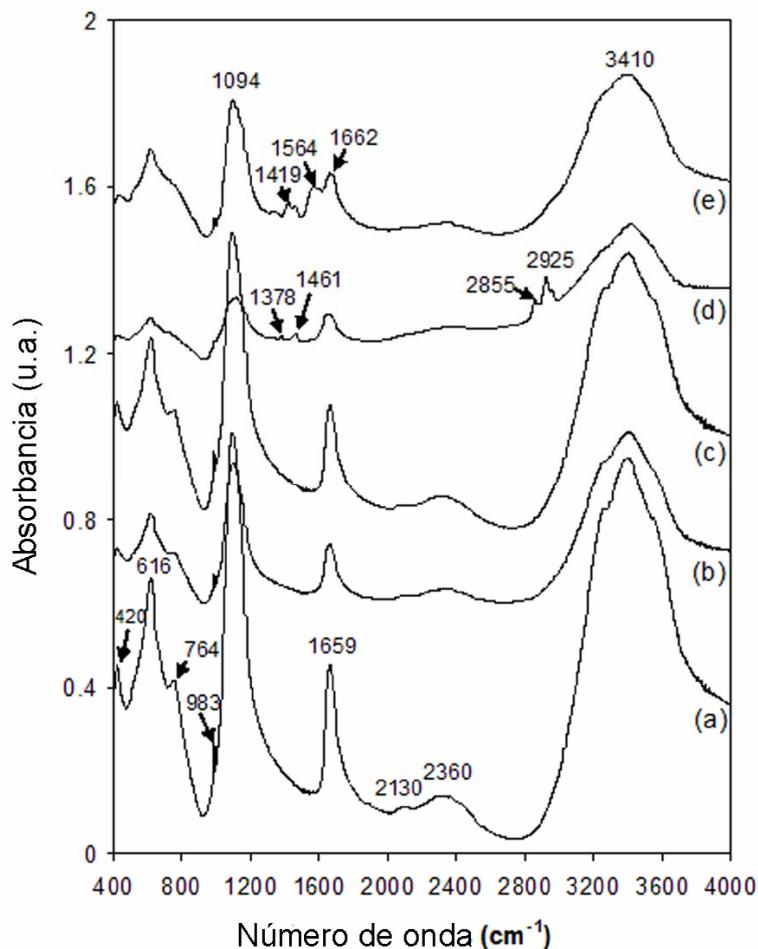
Estas observaciones sugieren que la interacción de los aditivos con el cristal tiene lugar a través de la adsorción en las caras (110), en particular en los bordes de los escalones paralelos a la dirección [001], lo que está de acuerdo con las observaciones realizadas mediante microscopía electrónica de los cristales de epsomita forma-

dos en ausencia y presencia de aditivos.

## 5.6. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJOS POR TRANSFORMADA DE FOURIER

El espectro de FTIR de la epsomita se muestra en la Figura 5.6. El anión sulfato presenta 9 modos normales de vibración en la región del infrarrojo: una tensión simétrica no degenerada  $\nu_1$ , una flexión simétrica doblemente degenerada  $\nu_2$ , y una tensión y flexión asimétricas, triplemente degenerados,  $\nu_3$  y  $\nu_4$ , respectivamente (Colthup, 1990).

Cambios en la solvatación, complejación metálica y protonación del anión sulfato pueden modificar la longitud del enlace S-O y, como resultado, pueden cambiar la simetría del anión. Esto da lugar a un desplazamiento en las bandas de vibración a números de onda diferentes y hace que las vibraciones degeneradas se hagan no degeneradas (Myneni, 2000). La tensión simétrica no muestra importantes variaciones con el tipo de catión enlazado al anión. La banda estrecha que aparece a  $945\text{ cm}^{-1}$  pertenece a la tensión simétrica del  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $\nu_1$ ) e indica que los oxígenos del anión no están en ambientes simétricamente equivalentes. La tensión asimétrica ( $\nu_3$ ) del anión  $\text{SO}_4^{2-}$  aparece a  $1095\text{ cm}^{-1}$ . El modo de flexión ( $\nu_4$ ) del anión sulfato se sitúa alrededor de  $615$



**Figura 5.6.** Espectro de FTIR de cristales de epsomita formados a partir de soluciones saturadas de  $MgSO_4$  (a) pura y con una concentración de aditivo de (b) 0.01 M HEDP; (c) 0.01 M ATMP (d) 0.01 M DTPMP y (e) 0.01 M PA.

$cm^{-1}$ . La banda ancha situada a  $3400\ cm^{-1}$  indica la presencia de agua, y corresponde al modo de vibración de tensión simétrica de moléculas de agua con poca participación en enlaces de hidrógeno. El modo de flexión del agua se observa en torno a  $1660\ cm^{-1}$ . La frecuencia de tensión del agua ligada por enlaces de hidrógeno

se observa a  $2300\ cm^{-1}$  (Chaban et al, 2002). El modo de vibración deformación se observa alrededor de  $420\ cm^{-1}$ .

El espectro de los cristales precipitados en presencia de DTPMP mostró importantes modificaciones si lo comparamos con el de los cristales puros (Figura 5.6). Se observan las bandas pertenecientes a la tensión del enlace

C-H a 2925 y 2856  $\text{cm}^{-1}$  y las correspondientes al modo de flexión a 1461 y 1378  $\text{cm}^{-1}$ . Además la banda a 2300  $\text{cm}^{-1}$  se ensancha en el caso de los cristales precipitados en presencia de este aditivo. Esto puede deberse a la formación de enlaces de hidrógeno entre el agua de hidratación de la epsomita y los grupos funcionales desprotonados del aditivo. La presencia de enlaces de hidrógeno tiene una influencia importante en la forma de esta banda y en su intensidad, causando principalmente un ensanchamiento del pico. Esto también se observa en el caso del PA. Además, aparecen bandas pertenecientes al grupo C=O a 1662, 1564 y 1419  $\text{cm}^{-1}$ . Por tanto, los análisis mediante FTIR sugieren la presencia de DTPMP y PA incorporados en la estructura de la epsomita. Por lo que respecta a los demás aditivos estudiados, no se observaron cambios significativos en el espectro de FTIR.

## 5.7. MECANISMO Y CINÉTICA DE LA DESHIDRATACIÓN DE EPSOMITA EN AUSENCIA Y PRESENCIA DE ADITIVOS

### 5.7.1. Rasgos del proceso de deshidratación térmica de la epsomita

Las curvas de TG y DSC para cristales puros de epsomita se muestran en la Figura 5.7a. No se identificaron fases intermedias estables de una manera clara, probablemente debido a los

efectos de masa y a las altas velocidades de calentamiento utilizadas (5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). Los datos calculados a partir de las medidas de TG y DSC ( $\beta = 5$   $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) se muestran en las Tablas 5.1 y 5.2, respectivamente. La deshidratación tiene lugar en dos etapas principales (I y II). Estos dos pasos son claramente identificables en los registros de DSC (Figura 5.7a) y DTG (Fig. 5.8). La etapa I, que es la más importante, se extiende desde los 25 a los 200  $^{\circ}\text{C}$  y se refleja como un amplio pico endotérmico con un mínimo entre 68.5 – 78.7  $^{\circ}\text{C}$  que se corresponde con la deshidratación de epsomita ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) a kieserita ( $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

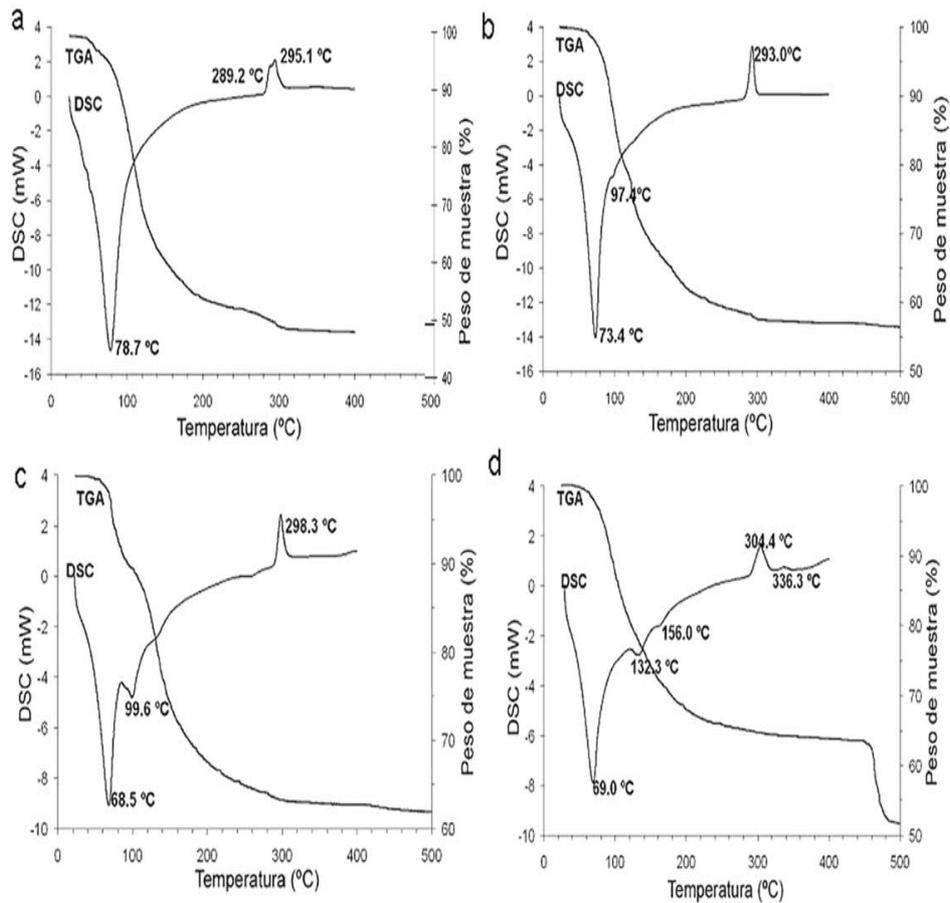
En un segundo paso (200-325  $^{\circ}\text{C}$ ), la deshidratación debida a la pérdida de la última molécula de agua conduce a la formación de  $\text{MgSO}_4$  (Vyazovkin y Dollimore, 1996). Esta última transición es una reacción exotérmica debido a la recristalización de una fase amorfa (como veremos que posteriormente confirman los resultados de XRTD) (Heide, 1969). La pérdida de peso final fue  $51.4 \pm 1.9$  %, valor próximo al teórico de 51.22 % correspondiente a la pérdida de 7 moléculas de agua. El paso I supone una pérdida de masa de  $42.7 \pm 1.5$  %, que corresponde con la pérdida de 6 moléculas de agua. Los cristales formados en presencia de ATMP, DTPMP y PA mostraron picos adicionales en el registro de DSC que pertenecen a pasos intermedios en el proceso de deshidra-

**Tabla 5.2.** Parámetros obtenidos a partir de los análisis de termogravimetría ( $\beta = 5 \text{ K min}^{-1}$ ) de la deshidratación de cristales de epsomita, puros y formados en presencia de DTPMP y PA.

Muestra	Etapa de deshidratación	Medidas de TG	
		$T_{\text{inicio}}, ^\circ\text{C}$	Pérdida de masa, %
<i>Control</i>	1 <sup>a</sup> etapa	25,3	41,7
	2 <sup>o</sup> etapa	141,6	8,0
<i>DTPMP</i>	1 <sup>a</sup> etapa	22,7	40,0
	2 <sup>o</sup> etapa	157,2	7,1
<i>PA</i>	1 <sup>a</sup> etapa	22,3	35,6
	2 <sup>o</sup> etapa	156,1	9,7

**Tabla 5.3.** Parámetros obtenidos a partir de medidas de DSC ( $\beta = 5 \text{ K min}^{-1}$ ) de la deshidratación de cristales de epsomita, puros y formados en presencia de DTPMP y PA.

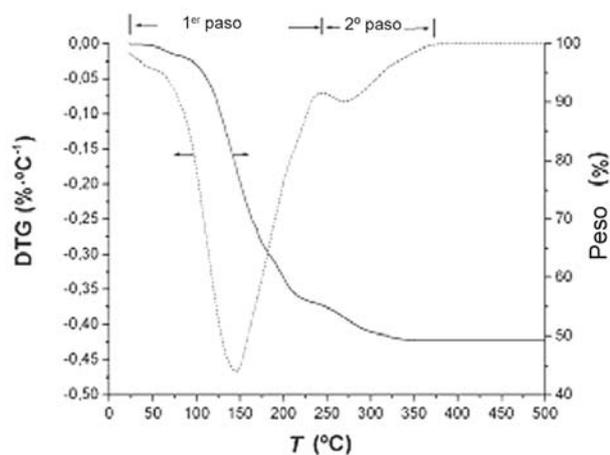
Muestra		Medidas de DSC			
		$T_{\text{inicio}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{fin}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{pico}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{kJ mol}^{-1}$
<i>Control</i>	1 <sup>er</sup> endo	50,0	102,2	78,7	-266
	1 <sup>er</sup> exo	282,5	302,6	295,1	13
<i>DTPMP</i>	1 <sup>er</sup> endo	41,3	84,1	68,5	-200
	2 <sup>o</sup> endo	111,1	86,0	99,6	-9
	1 <sup>er</sup> exo	291,3	305,6	298,3	9
<i>PA</i>	1 <sup>er</sup> endo	43,4	85,5	69,0	-148
	2 <sup>o</sup> endo	120,7	146,6	132,3	-5
	1 <sup>er</sup> exo	290,1	317,6	304,4	8



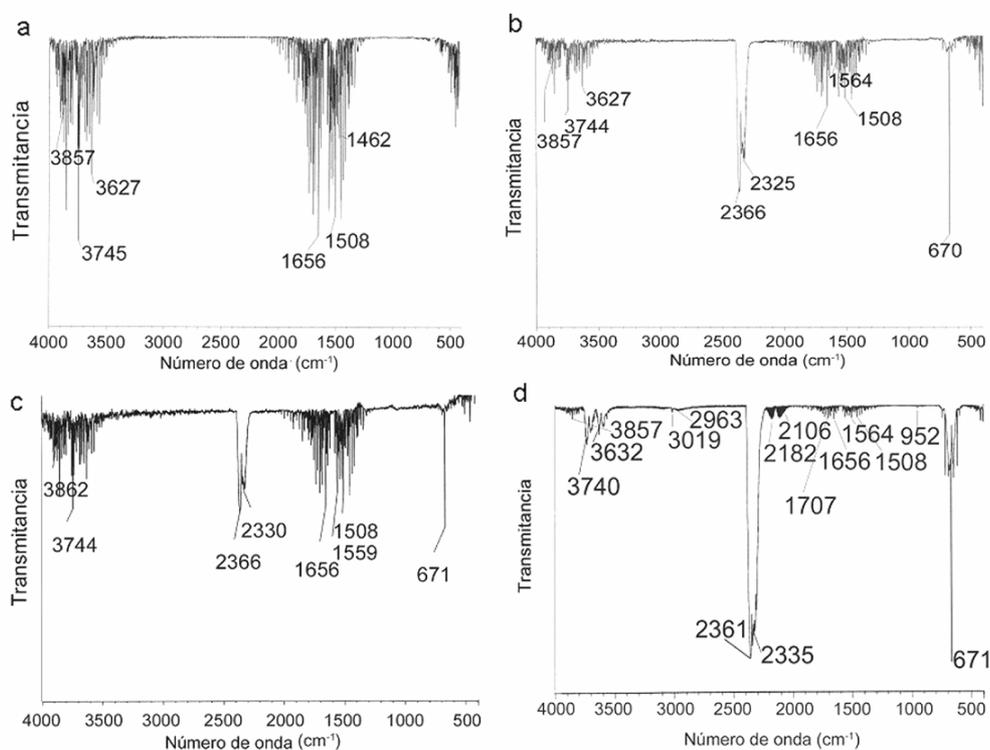
**Figura 5.7.** Gráficos de TG y DSC de cristales de sulfato magnésico heptahidratado formados en ausencia y presencia de aditivos (0.1 M y pH 8) ( $\beta = 5 \text{ K min}^{-1}$ ; rango de temperatura = 25-500 °C atmósfera de flujo continuo de aire): (a) control y epsomita formada en presencia de b) ATMP, (c) DTPMP, y (d) PA.

tación (Fig. 5.7b-d). PA es un polímero térmicamente estable, que se degrada en atmósfera inerte a  $T > 380 \text{ °C}$  (McNeill y Alston, 1998). La curva de TG muestra una pendiente pronunciada en el rango 460-480 °C (Fig. 5.7d) correspondiente a la descomposición de PA. No se observaron cambios significativos en las curvas de DSC y TG de los cristales formados en presencia de HEDP, CA y AAS. Estos

últimos compuestos no fueron tan efectivos en cuanto a la inhibición de la cristalización de epsomita, por esta razón no se llevaron a cabo más análisis de tales cristales. Los análisis de FTIR de los gases emitidos en el proceso de deshidratación térmica mostraron (Fig. 5.9) bandas de absorción pertenecientes al agua a 3857, 3744, 3620, 1700 y 1514  $\text{cm}^{-1}$  así como las pertenecientes al  $\text{CO}_2$  (3729, 3632,



**Figura 5.8.** Gráfico de TG y DTG (diferencial de la curva de TG) de la epsomita ( $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , atmósfera de flujo continuo de nitrógeno  $-100\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ ).



**Figura 5.9.** Espectro de FTIR de gases emitidos tras la descomposición térmica de cristales de epsomita formados a partir de soluciones saturadas de  $MgSO_4$  (a) pura y con una concentración de aditivo de (b) 0.01 M ATMP, (c) 0.01 M DTPMP y (d) 0.01 M PA.

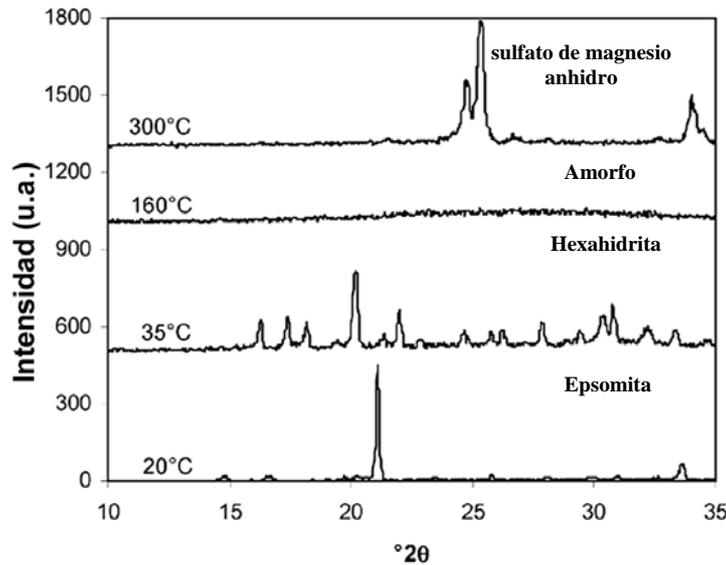


Figura 5.10. Diagramas de XRD de cristales de epsomita pura calentada a distintas T.

2366, 2330 y  $676\text{ cm}^{-1}$ ).

Se observó la emisión de  $\text{CO}_2$  en el caso de la descomposición térmica de los cristales formados en presencia de ATMP, DTPMP y PA (Fig. 5.9). En el caso de los cristales formados en presencia de PA, los espectros de FTIR fueron más complejos. Además de las anteriormente mencionadas, se detectaron bandas de absorción de  $\text{C}_2\text{H}_6$  ( $3137$ ,  $3014$ ,  $1426$  y  $951\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{CH}_4$  ( $3019$  y  $1303\text{ cm}^{-1}$ ) y  $\text{CO}$  ( $2182$  y  $2115\text{ cm}^{-1}$ ) (Fig. 5.9d). Estos resultados confirman la presencia de aditivos en la estructura de la epsomita cuando estos muestran capacidad inhibidora, como es el caso del ATMP y DTPMP, que alcanzan valores de G.I. de 88 % y 204 %, respectivamente, así como PA, que alcanza un valor de 128 %. Un balance de masas permitió determinar

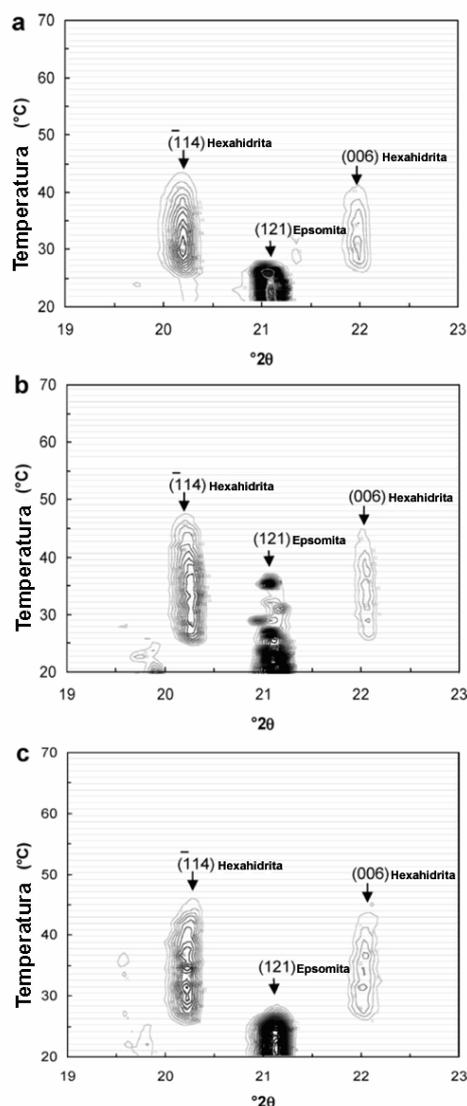
la cantidad de aditivo incorporado en los cristales de epsomita en el caso de los aditivos más efectivos:  $5.5 \pm 2.9\%$  en peso (DTPMP) y  $14.8 \pm 3.5\%$  en peso (PA).

### 5.7.2. Transiciones de fase

La Figura 5.10 muestra una serie de difractogramas representativos de las fases formadas durante el calentamiento de cristales de epsomita en aire (30 % HR) hasta  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Sólo se observaron tres fases cristalinas: epsomita ( $20\text{-}28\text{ }^\circ\text{C}$ ), hexahidrita ( $25\text{-}45\text{ }^\circ\text{C}$ ) y  $\text{MgSO}_4$  anhidro ( $T \sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ ). Entre  $45$  y  $300\text{ }^\circ\text{C}$  se detectó una fase amorfa. Debido a que solamente los cristales formados en presencia de PA y DTPMP mostraron rasgos especiales en los estudios previos realizados,

sólo se estudió la termodifracción de éstos. En primer lugar, no se detectaron fases derivadas de la interacción de éstos con los cristales de epsomita (por ejemplo, fosfonatos de magnesio). La Figura 5.11 muestra un detalle de la transición epsomita-hexahidrita-fase amorfa (hidratada). Los resultados de XRTD son congruentes con los de Heide (Heide, 1969). Este autor observó que la transición epsomita - hexahidrita tenía lugar a 46 °C, y que la destrucción de ésta última a 93 °C provocaba la formación de la fase amorfa. Heide no observó otra fase cristalina hasta que el sulfato magnésico anhidro cristalizó a 273 °C. Es importante señalar que la temperatura de transición epsomita-hexahidrita se ve fuertemente afectada por la presión de vapor de agua (Emons et al, 1990; Chou y Seal, 2003). Desafortunadamente, la mayoría de los datos publicados sobre esta transición no proporcionan información sobre la humedad relativa o la presión de vapor de agua a la que se llevaron a cabo los experimentos. Esto último explica la dispersión en los datos publicados de la temperatura a la que tiene lugar esta transición (Phadnis y Deshpande, 1981; Paulik et al, 1981; Mu y Perlmutter, 1981).

La Figura 5.11 muestra que las transiciones epsomita-hexahidrita y hexahidrita-amorfo ocurren a temperaturas ligeramente superiores en presencia de los aditivos estudiados. Esto es más significativo en el caso de los



**Figura 5.11.** Representaciones bidimensionales ( $2\theta$  frente a T) de las intensidades de los picos de XRTD (líneas de contorno) de cristales de epsomita: (a) puros y formados en presencia de (b) DTPMP (c) y PA, sometidos a calentamiento. Se observa que la intensidad del pico principal de difracción de la epsomita disminuye mientras aparece el principal de la hexahidrita, y su intensidad disminuye cuando se forma una fase amorfa a alta temperatura (es decir, cuando la intensidad de los picos disminuye hasta los niveles del fondo).

cristales precipitados en presencia de DTPMP (Fig. 5.11b).

Los análisis de difracción de rayos X del  $\text{MgSO}_4$  rehidratado así como de la fase amorfa formada a  $T < 198$  °C también rehidratada mostraron la formación de epsomita, lo que confirma que la reacción de deshidratación es completamente reversible.

Estos resultados confirman, en primer lugar, que existe una incorporación de los aditivos más eficaces como inhibidores de la cristalización (DTPMP y PA, especialmente) en la estructura de la epsomita. En segundo lugar, demuestran que dicha incorporación ocurre mediante el establecimiento de algún tipo de enlace fuerte entre aditivo-epsomita, lo que propicia que la deshidratación de ésta se vea dificultada.

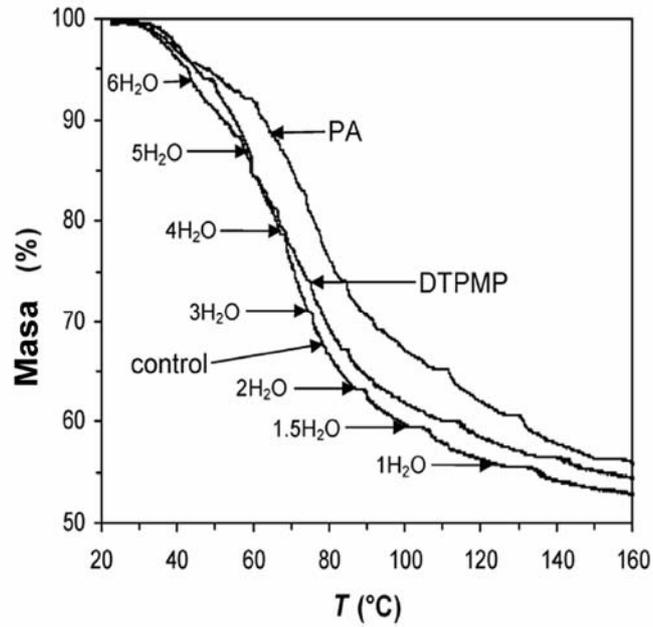
### 5.7.3. *Análisis morfológicos y cinéticos*

Se llevaron a cabo análisis cinéticos de los datos de TG para cristales de epsomita puros y también precipitados en presencia de PA y DTPMP (es decir, en presencia de aditivos que mostraron una alta capacidad de inhibición). Como se mencionó anteriormente, PA es un polímero térmicamente estable (McNeill y Alston, 1998) mientras que la descomposición térmica de DTPMP en atmósfera inerte (helio) ocurre alrededor de 240 °C (a velocidad de calentamiento  $20 \text{ K min}^{-1}$ ) (Dirksen et al, 2001). Por tanto, es

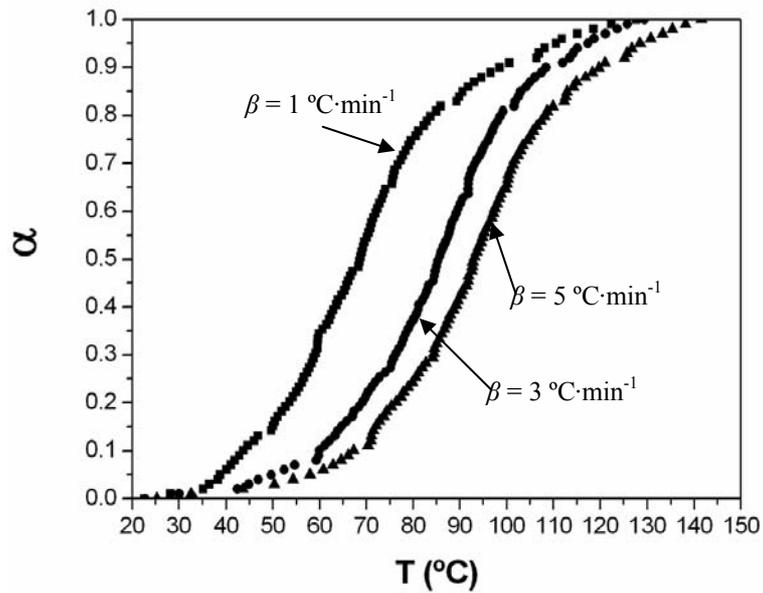
poco probable que la descomposición térmica del aditivo se superponga con la de la epsomita, lo que permite que se efectúe un análisis de la cinética de descomposición de la epsomita con aditivo, sin interferencias. La Figura 5.12 muestra los datos de TG para la primera etapa de la deshidratación térmica de la epsomita en atmósfera fluente de  $\text{N}_2$  ( $\beta = 1 \text{ K min}^{-1}$ ).

Para facilitar comparaciones, los datos de pérdida de masa de los aditivos fueron ajustados tras la sustracción de la masa de aditivo. El uso de una pequeña cantidad de muestra ( $\sim 5$  mg) y unas velocidades de calentamiento bajas ( $1\text{-}5 \text{ K min}^{-1}$ ) ayudaron a determinar la presencia de fases intermedias metaestables, que no fueron claramente observadas cuando se utilizaron mayores cantidades de muestra y velocidades de calentamiento más altas. Además, se observó que la primera etapa de la deshidratación finalizó a  $T \sim 130\text{-}160$  °C.

Dentro de la primera etapa de la deshidratación, se observaron las siguientes fases intermedias en el caso del control: hexahidrita ( $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), pentahidrita ( $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), starkeyita ( $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  y kieserita ( $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Estos intermedios han sido observados con anterioridad (Heide, 1969; Emons et al, 1990; Popescu et al, 1988). Las fases intermedias  $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  se observaron también en el caso de



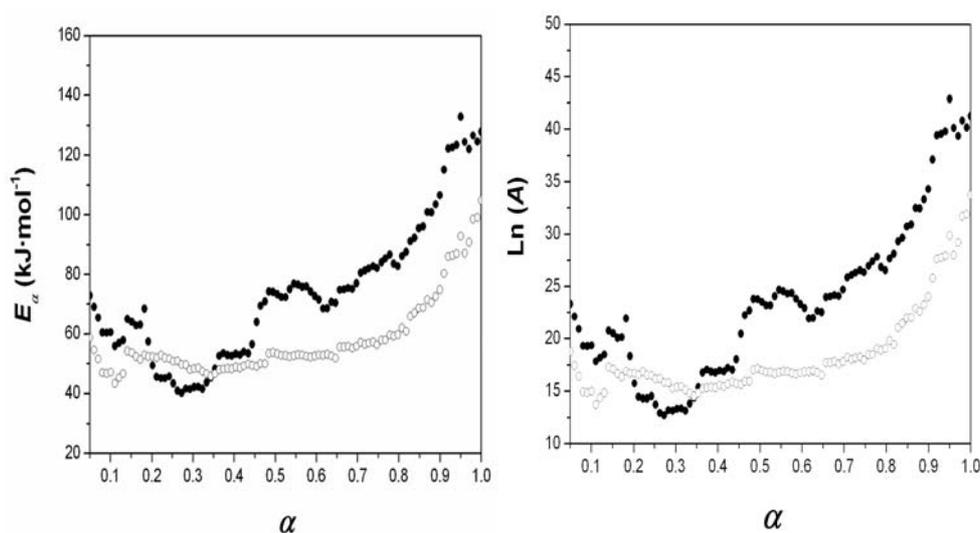
**Figura 5.12.** Gráficos de TG que muestran la deshidratación de cristales puros y precipitados en presencia de DTPMP y PA ( $\beta = 1 \text{ K min}^{-1}$ ; atmósfera fluente de nitrógeno). Sólo se muestra la principal etapa de la descomposición (etapa I).



**Figura 5.13.** Variación del valor de la fracción descompuesta  $\alpha$  con respecto a  $T$ , para cristales puros de epsomita sometidos a distintas velocidades de calentamiento  $\beta$ .

los aditivos. Otras fases intermedias se observaron también en estas últimas muestras, pero o bien correspondían a fases no conocidas o estaban poco definidas (especialmente en el caso del PA).

Por otra parte, la Figura 5.12 muestra que la deshidratación de las fases intermedias metaestables tiene lugar a temperaturas más altas en el caso de los cristales precipitados en presencia de los aditivos. Estos resultados revelan que la velocidad de deshidratación se ve fuertemente afectada (reducida) por la presencia de los aditivos. La Figura 5.13 muestra la representación  $\alpha$  vs.  $T_\alpha$  para la deshidratación de cristales puros de epsomita de velocidades de calentamiento de 1, 3 y 5 K min<sup>-1</sup>. Los cálculos realizados mediante métodos isoconvensionales mostraron la dependencia de la energía de activación en el grado de conversión de la reacción de deshidratación, lo que indica el carácter complejo de la reacción (Coates, 2000). La Figura 5.14 muestra la evolución de los valores de  $E_a$  y  $A_a$  calculados usando los métodos Flynn, Wall y Ozawa (FWO) y Vyazovkin (VYA). Los valores de  $A_a$  se calcularon utilizando los parámetros  $a$  y  $b$  mostrados en la Tabla 5.3. Es importante destacar que los valores de  $E_a$  y  $A_a$  obtenidos por los dos métodos utilizados convergen para valores de  $\alpha$  menores de 0.5.



**Figura 5.14.** Dependencia de: a) energía de activación,  $E_a$  y b) factor pre-exponencial,  $A$  con la extensión de la conversión  $\alpha$ , determinada mediante los métodos de FWO (•) y VYA (○) para la deshidratación no isotérmica de cristales de epsomita.

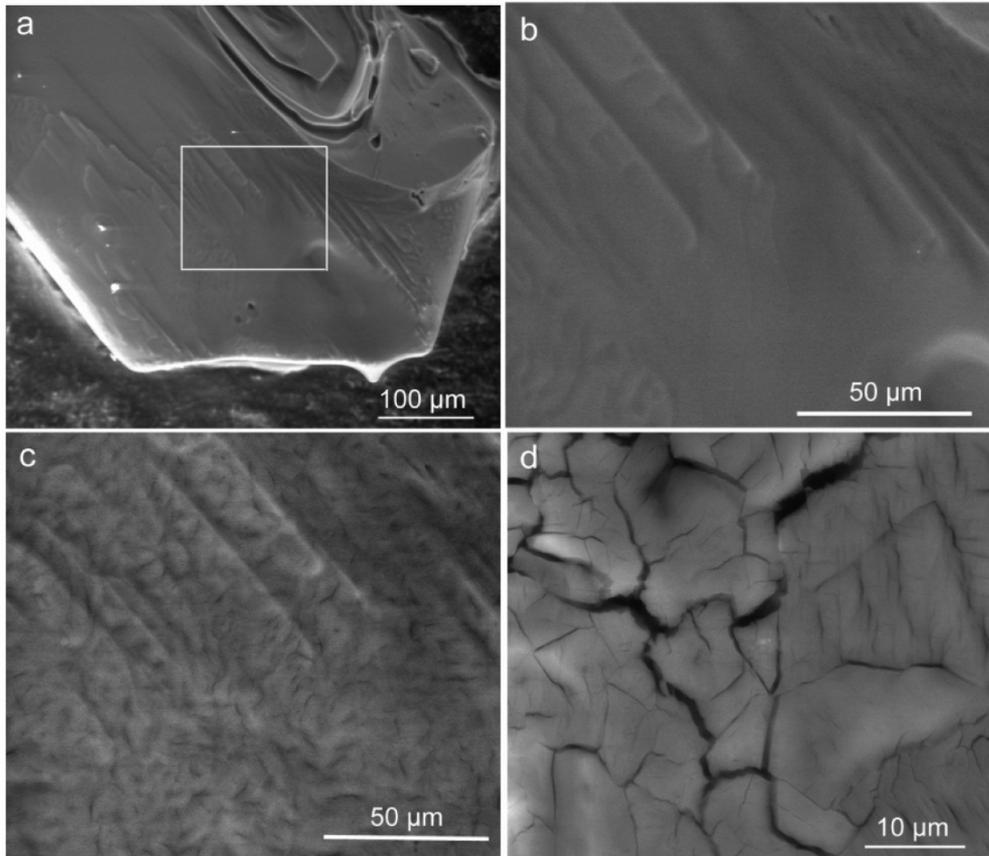
Tabla 5.4. Parámetros a y b utilizados en la ecuación (2.9) para el cálculo de  $A_a$ .

	$\beta = 1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$	$\beta = 3 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$	$\beta = 5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$
$a \times 10^4 \text{ (mol}\cdot\text{J}^{-1})$	3.4	3.2	3.1
b	-0.3865	-0.3445	-0.3275
$r^2$	0.9919	0.9928	0.9926

Sin embargo, para valores mayores de  $\alpha$ , hay ligeras diferencias. Los resultados obtenidos utilizando el método FWO son más dispersos que los obtenidos utilizando el método VYA. Por ello, seleccionamos este último método para comparar los valores cinéticos obtenidos para los cristales precipitados en presencia de aditivos. En el caso de los cristales puros, los valores de  $E_a$  oscilaron entre 40 kJ/mol y 140 kJ/mol. El valor inicial de  $E_a$  de 60 kJ/mol (para  $\alpha = 0.05$ ) está de acuerdo con los valores publicados de la deshidratación no isotérmica de epsomita a hexahidrita (Heide, 1969). Para un  $\alpha = 0.12$  se alcanzó el valor mínimo de  $E_a$  (40 kJ/mol). Este valor es próximo al de la evaporación del agua (Galwey, 2000). Para  $0.15 < \alpha < 0.8$  se observó un valor prácticamente constante de 50 kJ/mol. Todo esto sugiere que una vez que la reacción de deshidratación comienza (es decir, etapa de nucleación), ésta tiene lugar rápidamente debido a la destrucción de la estructura del reactivo y posterior evaporación del agua. En la etapa final de la deshidratación, se alcanzó un valor de 100-140 kJ/mol. Este último valor es similar a los publicados

en la bibliografía para la conversión de MgSO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O a MgSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (Popescu et al, 1988). La curva  $E_a$  vs.  $\alpha$  tiene forma cóncava, lo que es típico de reacciones de deshidratación reversibles (Vyazovkin y Lesnikovich, 1990). Esto es congruente con los resultados de difracción de rayos X.

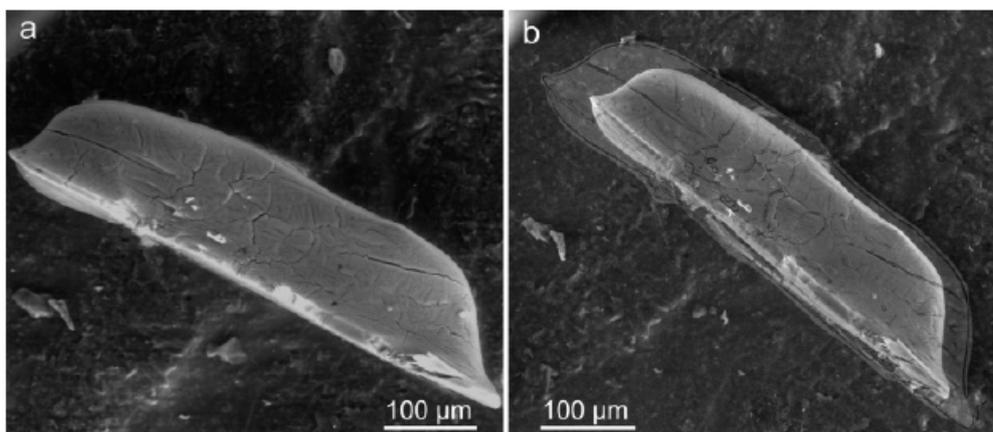
Vyazovkin ha indicado que, en general, las reacciones térmicamente controladas no siguen una única ley cinética (Vyazovkin, 2000). Como resultado, la formulación de un modelo mecanístico basado exclusivamente en resultados cinéticos es bastante difícil. La interpretación cinética detallada del complejo proceso de deshidratación de la epsomita, que comprende varias etapas intermedias (Heide, 1969; Hamad, 1975; Phadnis y Deshpande, 1981; Paulik et al, 1981; Emons et al, 1990; Ramalingom et al, 2003; Popescu et al, 1988), y posiblemente, distintos mecanismos de reacción, requiere, por lo tanto, información adicional. Es muy útil examinar la morfología y/o la geometría del sistema durante la reacción mediante microscopía para establecer las características fisicogeométricas de la reacción (Koga y Tanaka, 1994).



**Figura 5.15.** Microfotografías de ESEM de los cristales de epsomita antes (a y b) y después (c y d) de la deshidratación térmica: (a) imagen de baja magnificación de la forma {110} de un cristal de epsomita; (b) detalle de la zona marcada en (a) antes de la deshidratación (a 17 °C); (c) misma zona de (b) después de la deshidratación a 30 °C; (d) detalle de las grietas formadas en los cristales deshidratados.

Las Figuras 5.15, 5.16, 5.18 y 5.19 muestran una secuencia de imágenes de ESEM de la deshidratación (desde 17 °C a 450 °C; presión de vapor de agua constante a 2.5 Torr) de cristales individuales de epsomita formados en ausencia y presencia de aditivos orgánicos. Aunque el comportamiento de materiales en polvo o cristales individuales en cuanto a su deshidratación es ligeramente diferente, la informa-

ción que se puede obtener de estos últimos es crucial para determinar la cinética de los primeros (Tanaka y Koga, 1988). De cualquier forma, es importante hacer notar que el tamaño de cristal de las muestras en polvo utilizadas para TG/DTA así como XRTD es muy similar al de los cristales usados en los experimentos de ESEM. Las Figuras 5.15a y 5.15b muestran detalles representativos de la su-

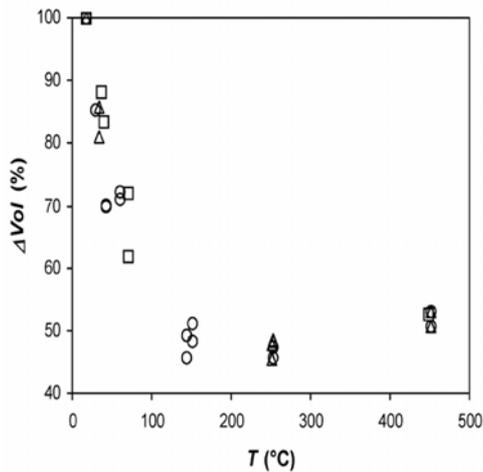


**Figura 5.16.** Contracción de los cristales de epsomita durante la deshidratación térmica: (a) grietas formadas a 30 °C; (b) el mismo crystal a 450 °C. El contorno del cristal ha sido superpuesto para comparación.

perficie de un cristal de epsomita a 17 °C. El material de partida presenta superficies bastante planas, sin apenas rugosidad y carentes totalmente de fracturas o grietas. La Figura 5.15c muestra un detalle de la superficie del cristal de epsomita de la Figura 5.15b una vez que ha tenido lugar su deshidratación parcial a 30 °C. En ella se observan numerosas grietas y erosiones. En otras áreas del mismo se desarrollaron grietas de un mayor tamaño (Figura 5.15d). La formación y propagación de las grietas tuvo lugar rápidamente una vez que se impusieron las condiciones de deshidratación ( $T=25-30$  °C). La superficie del cristal aparece ya a 30 °C totalmente cubierta de grietas, y no se observó la formación de nuevas grietas o propagación de las ya existentes cuando la temperatura se incrementó por encima de este valor (Figura 5.16). Sin embargo,

se detectó una reducción en el volumen del cristal a medida que se aumentó la temperatura, como se observa en la Figura 5.16. Esta reducción de volumen hizo que las grietas se estrechasen. En todo el rango de temperaturas estudiadas no se observó en ningún momento la fusión del cristal, lo que confirma que la deshidratación de la epsomita es una reacción en estado sólido.

Galwey (2000) indicó que los análisis cinéticos y mecanísticos de las reacciones activadas térmicamente están asociados habitualmente a la errónea suposición de que la deshidratación ocurre sin fusión, lo cual no es el caso en gran número de reacciones. Como sugiere este autor, las observaciones microscópicas del proceso de deshidratación han sido críticas para confirmar la ausencia de fusión en el proceso.



**Figura 5.17.** Variación de volumen vs T de los cristales de epsomita puros (O) y precipitados en presencia de PA (Δ) y DTPMP (□) deshidratados en la cámara del ESEM a 2.5 Torr de presión de vapor de agua.

La Figura 5.17 muestra la evolución del volumen de cristales de epsomita frente a la temperatura. Dicha variación fue calculada a partir de las microfotografías de ESEM. Es importante indicar que la reducción en la longitud del cristal fue prácticamente isotrópica (es decir, similar en las direcciones [100], [010] y [001]) aunque las diferentes fases  $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  no son cúbicas. Esto sugiere que no hay un control cristalográfico claro en el progreso de la reacción. Un rasgo similar se ha observado en el proceso de deshidratación de la alúmina, que tampoco es cúbica (Galwey, 2000).

La curva de variación de volumen vs. T es parabólica, con un valor absoluto de su pendiente descendente hasta 250 °C, cuando tiene lugar la deshidratación total. A temperaturas su-

periores, la pendiente se hace positiva. La forma de la curva para  $T < 250$  °C es congruente con un proceso de deshidratación de velocidad descendente (proceso deceleratorio). A  $T > 250$  °C, se observó un ligero aumento del volumen debido probablemente a la expansión térmica de la fase anhidra. Cabe destacar que no hay una correspondencia directa (en términos de la temperatura de transición de fase) entre las observaciones realizadas mediante ESEM y los resultados de TG/DSC debido a la menor presión de vapor de agua en el interior de la cámara del ESEM (2.5 Torr), si se compara con la del laboratorio (5.3 Torr, a 20°C y 30 % HR). Por ello la deshidratación tuvo lugar a menor temperatura en la cámara del ESEM. De cualquier forma, como se discutirá posteriormente, hay una clara correspondencia mecánica entre las observaciones mediante ESEM y los resultados del análisis cinético. En conjunto, las observaciones mediante ESEM son típicas de una reacción deceleratoria controlada por un mecanismo tridimensional de avance de la interfase (Galwey, 2000). Esta reacción puede ser clasificada como de tipo WET3 siguiendo el esquema propuesto por Galwey (2000). La nucleación tiene lugar rápidamente, porque la formación de un producto que retiene gran parte de la estructura del reactivo requiere poca reorganización. Esto está de acuerdo con las observaciones de Heide sobre la formación de

hexahidrita a partir de la deshidratación no isotérmica de epsomita. Dicho autor indica que esta sigue un modelo de nucleación y crecimiento tipo Avrami-Erofeev (Heide, 1969). Como el producto de deshidratación es pseudomórfico con el reactivo original, los sitios iniciales de nucleación no pueden distinguirse. Una vez que se forma una capa superficial del producto, la reacción se limita principalmente a la interfase. Gradualmente, la interfase de reacción se mueve hacia el interior del cristal. Este mecanismo es congruente con el resultado del estudio cinético, que muestra un aumento inicial de los parámetros cinéticos seguido de una ligera reducción a valores intermedios de  $\alpha$  (etapa de nucleación y crecimiento), y un incremento final a valores mayores de  $\alpha$  (avance de la interfase controlado por difusión). Las observaciones mediante ESEM, los resultados de XRTD y el comportamiento cinético pueden explicarse considerando dos etapas diferentes en el proceso global de deshidratación de epsomita a kieserita. Durante la primera etapa, los núcleos de una nueva fase (hexahidrita) se forman rápidamente y crecen. Como consecuencia, la interfase de reacción aumenta, y la velocidad de reacción crece (periodo de aumento de la velocidad de reacción) (Galwey, 2000). Tras el crecimiento de estos núcleos, la interfase de reacción alcanza un máximo, y por tanto la velocidad de reacción. Tiene lugar la formación de

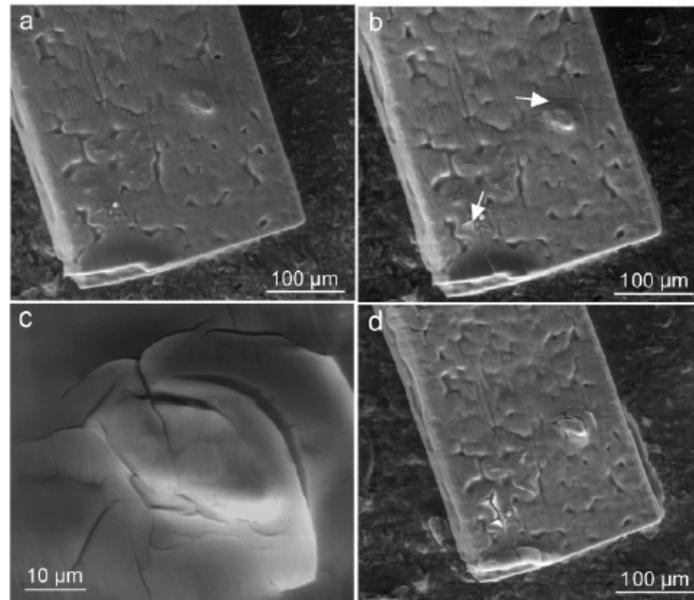
grietas junto a la zona de reacción, como mostraron las observaciones de ESEM. Probablemente ello es debido a que el esfuerzo asociado a la eliminación de agua es mayor que el que puede aguantar la estructura del producto (Galwey, 2000). Estas grietas proporcionan canales para el escape de vapor de agua. Estos dos procesos, es decir, el crecimiento de los núcleos y la formación de grietas, tienen lugar casi simultáneamente y están asociados a la primera disminución de los valores de  $E_a$  y  $A_a$  a  $\alpha = 0.1$  (Fig. 5.14). Tal grado de descomposición se corresponde con la pérdida de 0.58 moles de  $H_2O$  (es decir, conversión parcial de epsomita a hexahidrita). Es importante notar que la superficie de los cristales de epsomita se cubre de grietas en las etapas iniciales del proceso de descomposición, y no se desarrollaron más grietas a temperaturas superiores (observaciones mediante ESEM). Es necesaria una cierta difusión del vapor de agua desde su lugar en el interior en la estructura hasta las grietas. Esta es posiblemente la razón para el aumento en los valores de  $E_a$  entre  $0.1 < \alpha < 0.15$ . Un valor de conversión de 0.17 corresponde a una pérdida de 1 mol de  $H_2O$  (conversión de epsomita en hexahidrita). Esta conversión supone la pérdida del agua extrapoliédrica (débilmente enlazada) (Vaniman et al, 2004). Después, la pérdida del agua es menos fácil, lo que explica porqué  $E_a$  y  $A_a$  alcanzan un máximo para  $\alpha \sim 0.15$  cuando co-

mienza la deshidratación de la hexahidrita. Para valores de grado de conversión comprendidos entre  $0.15 < \alpha < 0.35$ , se observa de nuevo una reducción de los valores de los parámetros cinéticos. Esto podría estar asociado a la transición de las fases altamente hidratadas (como la hexahidrita) a las poco hidratadas. De hecho, un valor de  $\alpha = 0.33$  corresponde a una pérdida de dos moles de agua, es decir, corresponde con la formación de pentahidrita. Durante esta segunda etapa, se forma una capa continua de producto sólido y aumenta la resistencia a la difusión de vapor de agua, sin la generación de nuevas grietas. Como consecuencia, para valores elevados de conversión ( $\alpha > 0.7$ ) la velocidad de reacción pasa de estar controlada por la cinética de la reacción a estar controlada por la difusión. Durante el transcurso de la reacción, la interfase reactivo-producto se mueve hacia el interior de los cristales. El aumento en la resistencia a la difusión experimentado por las moléculas de agua que pasan por la capa de producto tiene un impacto directo en la cinética de reacción. La obstrucción en la eliminación del vapor de agua que ocasiona la capa de producto y la subsecuente reducción en la velocidad de reacción total son conocidas como "impedancia" y "arresto" de la reacción, respectivamente (Koga y Tanaka, 2002). La deshidratación produce un incremento en el empaquetamiento y en la densidad de la estructura, debi-

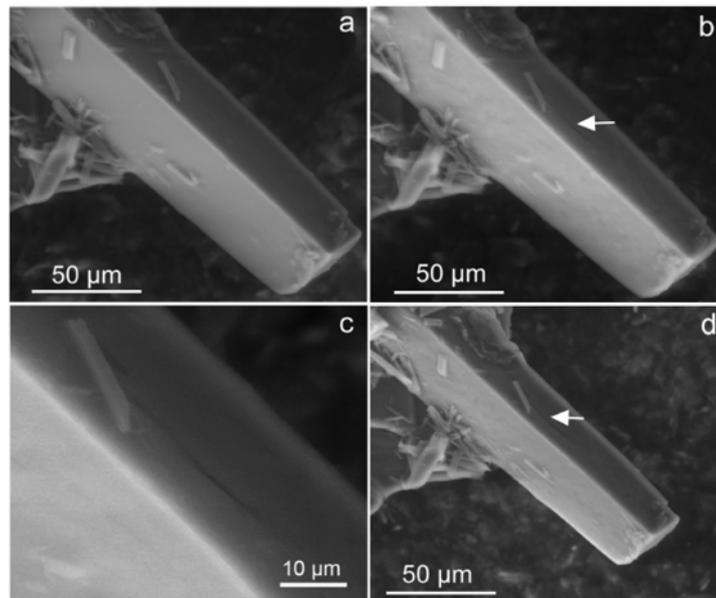
do a una mayor influencia de los enlaces covalentes y/o iónicos en el producto. Esto es congruente con la reducción observada en el volumen y el cerrado parcial de las grietas (observaciones efectuadas mediante ESEM). Por lo tanto, el escape de vapor de agua será más difícil en las estructuras más empaquetadas de las fases con un menor número de moléculas de agua, donde las moléculas de agua que aún quedan están más fuertemente unidas a los constituyentes no volátiles de las mismas (Tanaka y Koga, 1988). Estos últimos factores contribuyen al aumento de los valores de los parámetros cinéticos para valores de  $\alpha > 0.70$  (Fig. 5.14).

Las imágenes de ESEM de la deshidratación de los cristales de epsomita "dopados" muestran que la disminución de volumen con la temperatura sigue la misma tendencia que en el caso de los cristales puros de epsomita (Fig. 5.17). De la Figura 5.17 se desprende que la velocidad de reducción de volumen es ligeramente inferior en el caso de los cristales de epsomita dopados comparada con los cristales puros, al menos durante las primeras etapas de la deshidratación ( $T < 70$  °C). Esto es especialmente notable en el caso de los cristales precipitados en presencia de DTPMP (el aditivo con mayor capacidad inhibidora).

Las Figuras 5.18 y 5.19 muestran imágenes de ESEM de la deshidratación de cristales de epsomita precipitados en presencia de aditivos. Es im-



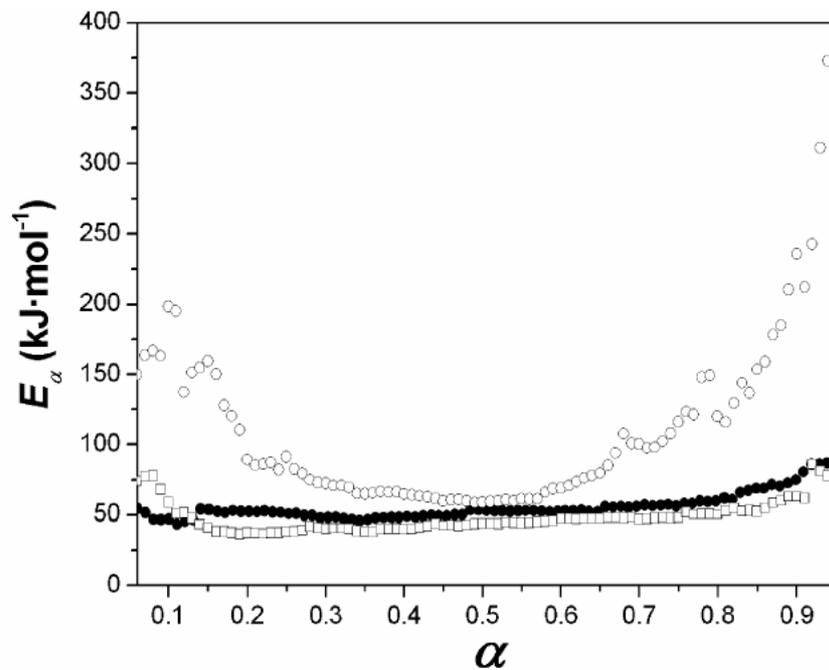
**Figura 5.18.** Imágenes de ESEM de la deshidratación de cristales de epsomita formados en presencia de DTPMP: (a) a 17 °C, antes de la deshidratación; (b) a 150 °C (se observa la formación de pocas grietas (flechas)); (c) detalle del área con grietas en (b); (d) a 450 °C (se observa una importante reducción del volumen del cristal).



**Figura 5.19.** Imágenes de ESEM de la deshidratación de cristales de epsomita formados en presencia de PA: (a) a 17 °C, antes de la deshidratación (obsérvese la forma prismática, consecuencia de un sobredesarrollo a lo largo del eje c); (b) a 150 °C (obsérvese la formación de pocas grietas (flechas)); (c) detalle de la grieta en (b); (d) a 450 °C (obsérvese la reducción de volumen).

portante hacer notar que la presencia de DTPMP da lugar a un cambio significativo en el hábito de los cristales de epsomita; éstos presentan formas aciculares o en prismas alargados (Fig. 5.19), en contraste con las morfologías más próximas al equilibrio de los cristales de epsomita puros (Fig. 5.15a), como ya se ha comentado con anterioridad. En las Figuras 5.18 y 5.19 se puede observar como hay una menor densidad de grietas en los cristales de epsomita precipitados en presencia de aditivos, comparados con los cristales de epsomita puros (Fig. 5.16). Por

tanto, parece que estas grietas son menos importantes en la eliminación de agua durante la deshidratación en estos cristales. De hecho, la reacción parece estar controlada principalmente por la difusión de vapor de agua. Esto puede explicar porqué el período inicial de aceleración de la reacción ( $\alpha < 0.15$ ) no es tan importante en el caso de la deshidratación de cristales de epsomita "dopados" (Fig. 5.20). Esto también podría explicar los cambios observados en la velocidad de disminución de volumen en dichos cristales.



**Figura 5.20.** Dependencia de la energía de activación,  $E_a$ , con el grado de conversión,  $\alpha$ , determinada mediante el método VYA para la deshidratación no isotérmica de cristales de epsomita: (●) puros, (○) formados en presencia de PA y (□) formados en presencia de DTPMP.

Cuando los aditivos están presentes,  $E_a$  es mayor a bajos valores de la conversión que en el caso de los cristales puros, especialmente en el caso del PA. En este caso, por otra parte,  $E_a$  aumenta de forma importante para valores altos de grado de conversión de la reacción de deshidratación (Fig. 5.20). Durante el proceso de deshidratación, el agua debe liberarse del hidrato, lo que requiere la ruptura de enlaces de hidrógeno así como cualesquiera otras interacciones que contribuyen a la estabilidad del hidrato.

La magnitud de  $E_a$  está relacionada con la ruptura de estos enlaces en el reactivo (Galwey, 2000). Por tanto, las variaciones (aumentos) de la energía de activación en las primeras etapas de la deshidratación pueden estar ligadas a variaciones en las fuerzas de enlace del agua en el hidrato. La reducción de la velocidad de deshidratación de los cristales de epsomita formados en presencia de los aditivos fue observada también mediante los análisis de XRTD (Fig. 5.11) y TG (Fig. 5.12). Tal reducción es congruente con el establecimiento de enlaces de hidrógeno entre el agua de hidratación en el cristal y los grupos funcionales de las moléculas de los aditivos, lo que causa la reducción en la facilidad de deshidratación.

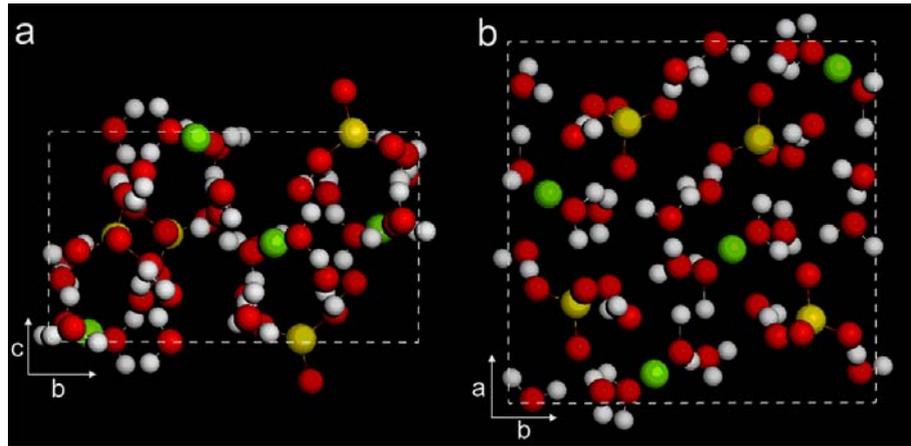
Por otra parte, parece que la gran cantidad de PA (un polímero grande con peso molecular 2100) en los cristales de epsomita podría crear una capa

que evita que el vapor de agua escape una vez que las muestras se están deshidratando y empiezan a contraerse, lo que ayudaría a cerrar las grietas. Tal efecto puede explicar el valor tan elevado de  $E_a$  alcanzado en las muestras dopadas con PA a valores de  $\alpha > 0.5$  (Fig. 5.20)

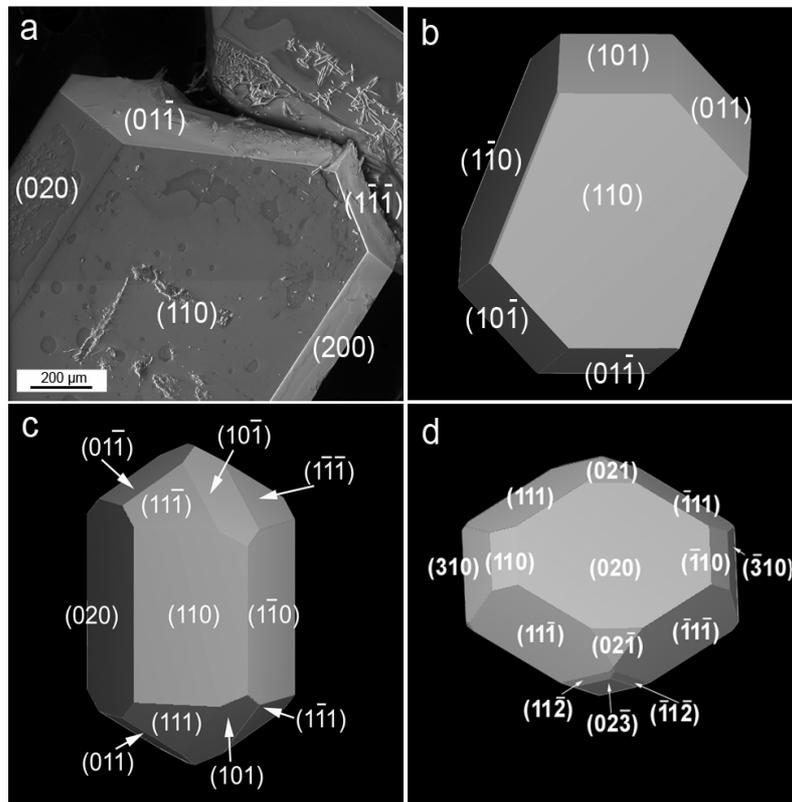
## 5.8. MODELIZACIÓN MOLECULAR

Los resultados expuestos hasta ahora apuntan al establecimiento de enlaces entre los aditivos más eficaces y la estructura de la epsomita. Para tratar de entender cómo es exactamente esta interacción, se llevó a cabo la modelización molecular de la misma. La estructura (coordenadas fraccionarias atómicas y ocupancias) usada para modelar la celdilla unidad de la epsomita es la propuesta por Ferraris et al (1973) y se muestra en la Figura 5.21.

Las morfologías calculada según los algoritmos BFDH y AE están de acuerdo con la morfología prismática de los cristales de epsomita observada mediante microscopía electrónica (control); sin embargo, no se observó similitud con la calculada según el algoritmo SE (Figura 5.22). Tanto las morfologías calculadas como la observada indican que la cara (110) es la de crecimiento más lento y, como consecuencia, la morfológicamente más importante. La cara (110) supone la



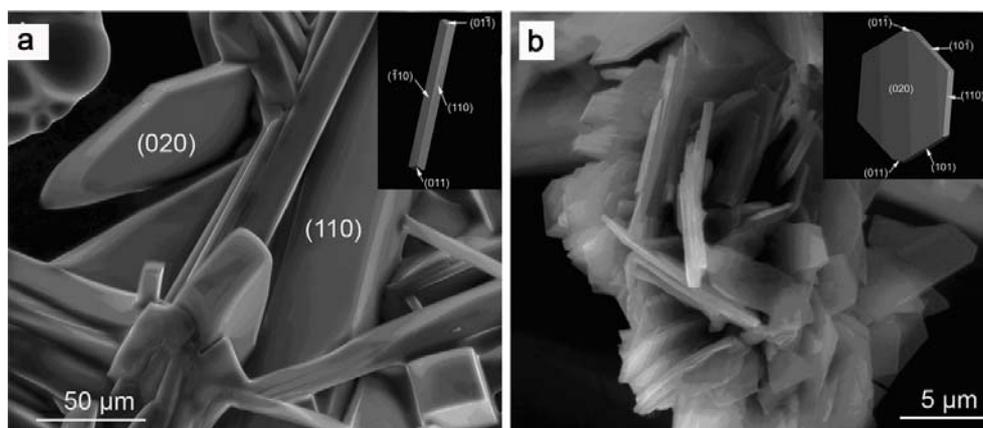
**Figura 5.21.** Estructura de la epsomita proyectada sobre los planos (a) (100) y (b) (001). Leyenda: (rojo) O; (blanco) H; (verde) Mg; (amarillo) S.



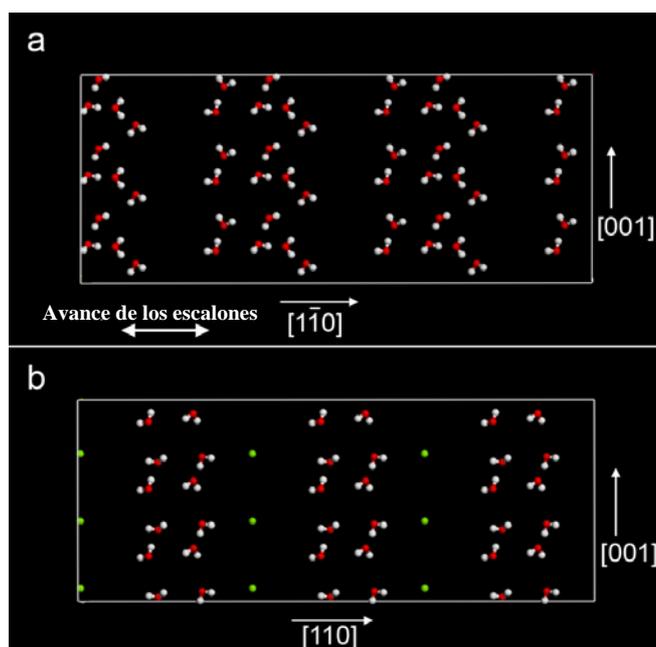
**Figura 5.22.** Morfología de cristales de epsomita: (a) observados mediante ESEM, y predicha usando los algoritmos (b) BFDH, (c) AE y (d) SE.

mayor proporción de la superficie del cristal (64%, BFDH y 37 %, AE). De cualquier forma, cuando se calcula la morfología de equilibrio (SE), la cara (020) aparece como la más desarrollada (26 % frente al 4 % de la cara (110)). Al reducir la velocidad de crecimiento de las caras {110}, éstas se convierten en las más importantes morfológicamente, dando lugar a cristales aciculares, como puso de manifiesto la modelización molecular realizada (Figura 5.23). Esta morfología fue observada cuando alguno de los aditivos ensayados (ATMP, DTPMP y PA) estaban presentes, lo que sugiere que dichos compuestos actúan inhibiendo el crecimiento de las caras {110}, probablemente mediante su adsorción en sitios activos de crecimiento, es decir, escalones a lo largo de la dirección

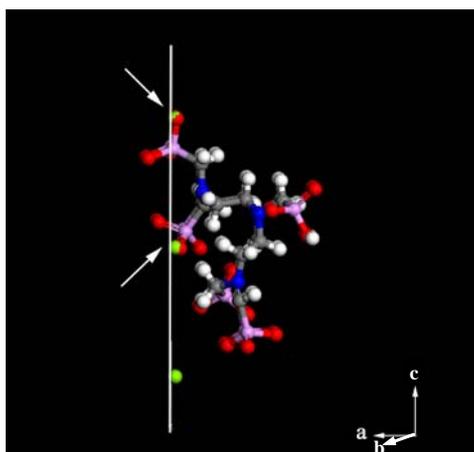
[001], como se desprende del estudio mediante AFM (véase la sección 5.5). Aunque en menor proporción, la acción de los aditivos parece tener lugar también mediante la adsorción en las caras (020). De hecho, los estudios de simulación molecular pusieron de manifiesto que la inhibición del crecimiento de dicha cara da lugar a morfología planares que fueron observadas en algunos casos (Figura 5.23b). Las caras (110) y (020) son caras de alta densidad de moléculas de agua (Fig. 5.24), por lo que existen múltiples posibilidades para la adsorción inespecífica de los aditivos mediante enlaces de hidrógeno entre sus grupos funcionales desprotonados y las moléculas de agua de hidratación de la superficie del cristal. Tal adsorción es congruente con los datos de



**Figura 5.23.** Microfotografías de ESEM de cristales de epsomita en los que se observa el sobredesarrollo de las formas {110} y {010} en presencia de 0.01 M DTPMP (a) y 0.01 M PA (b). Las Figuras insertadas muestran las morfologías resultantes tras el sobredesarrollo de las formas {110} y {010} (modelización llevada a cabo con el programa Cerius<sup>2</sup>).

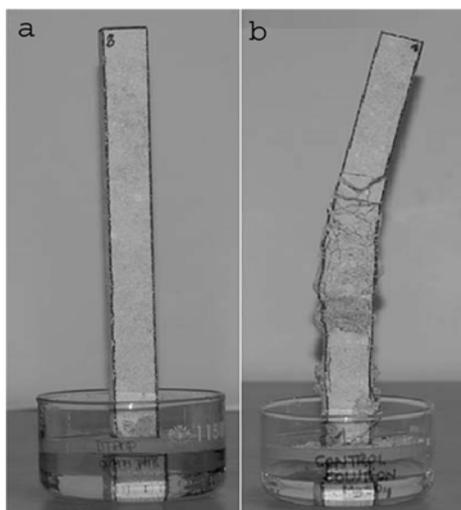


**Figura 5.24.** Moléculas de agua en los planos (a) (110) y (b) ( $1\bar{1}0$ ) de la epsomita (se han representado seis celdillas unidad; la leyenda es la misma de la Figura 5.21).



**Figura 5.25.** Ejemplo de posible posición de una molécula de DTPMP<sup>8-</sup> en la cara (110) de la epsomita (vista lateral). Por claridad, sólo se han mostrado los cationes Mg<sup>2+</sup>.  
 Leyenda: ● = P; ● = O; ● = N; ● = H; ● = C; ● = Mg.

espectrometría de infrarrojos, que mostraron un ensanchamiento en la banda de adsorción a  $2300\text{ cm}^{-1}$  en presencia de los aditivos más eficaces, y asociada al establecimiento de enlaces de hidrógeno. Por otro lado, tal y como muestra la Figura 5.25, existe una marcada estereoquímica entre las moléculas de DTPMP<sup>8-</sup> y los cationes de la cara (110), lo que potenciaría la adsorción y enlace electrostático de éstas en dichas caras, contribuyendo al desarrollo de formas aciculares/prismáticas. Esto último explica porque el DTPMP es el aditivo más eficaz como inhibidor de la cristalización de epsomita.



**Figura 5.26.** Probetas de calcarenita a) antes y b) después de los ensayos de cristalización de sulfato magnésico.

## 5.9. ENSAYOS DE CRISTALIZACIÓN EN PIEDRA

### 5.9.1. Ensayos macroscópicos: succión capilar

El sulfato magnésico desarrolla un modelo de deterioro basado fundamentalmente en la formación y propagación de grietas (Figura 5.26). La cristalización de sulfato magnésico reduce significativamente la porosidad de la piedra (de 32.2 % a 24.2 %), y el radio medio de poro (de 13.5 a 6.4  $\mu\text{m}$ ) (Fig. 5.27). En la interpretación de la distribución de tamaño de poros obtenida mediante MIP se puede aplicar el mismo modelo que para el sulfato sódico (ver Capítulo 4). La sal obstruye parcialmente la entrada a los poros más grandes (lo que desplaza el máximo situado originalmente en

torno a 30  $\mu\text{m}$  a valores más pequeños de radio de poro, en torno a 5  $\mu\text{m}$ ) y rellena parcialmente el volumen de poros (lo que disminuye la altura de éste máximo) (Angeli et al, 2007). Sin embargo, en este caso, los poros más pequeños se rellenan completamente, de forma que el segundo máximo, situado originalmente en torno a 0.3  $\mu\text{m}$ , desaparece por completo. A partir de la gráfica, no se puede determinar si la entrada a estos poros se bloquea. La epsomita precipita dentro del material, llenando tanto los poros más grandes como los más pequeños con cristales que muestran dos morfologías bien diferenciadas (Fig. 5.28): a) agregados de aspecto céreo o brotoideal que cubren los granos de calcita y llenan los poros más pequeños y b) grandes cristales quasi-euhédricos presentes en la superficie fracturada de la muestra. Rodríguez-Navarro y Doehne (1999a) observaron un modelo de cristalización parecido en el caso de la precipitación de halita dentro de una caliza oolítica. Mientras que los agregados de epsomita muestran morfologías alejadas del equilibrio, típicas de cristales formados a muy elevada sobresaturación, los cristales euhédricos presentan hábitos característicos de cristalización a baja sobresaturación (Sunagawa, 1981). Estas dos morfologías distintas sugieren que al menos dos eventos de precipitación tuvieron lugar. Las observaciones mediante microscopía óptica (Fig. 5.29) muestran que los cristales de sulfato

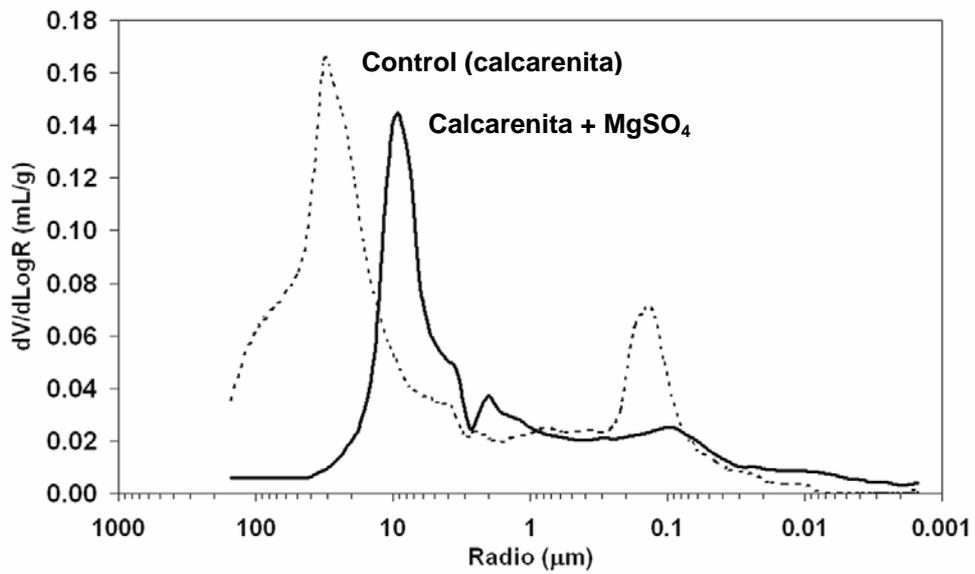


Figura 5.27. Gráficos de porosimetría de inyección de mercurio antes y después de los ensayos de cristalización de  $MgSO_4$  en calcarenita.

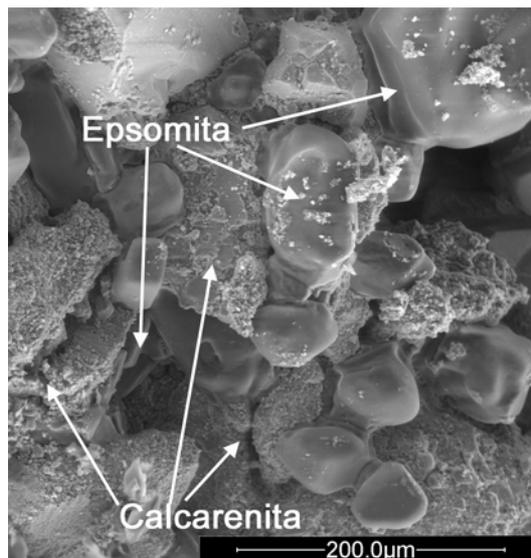
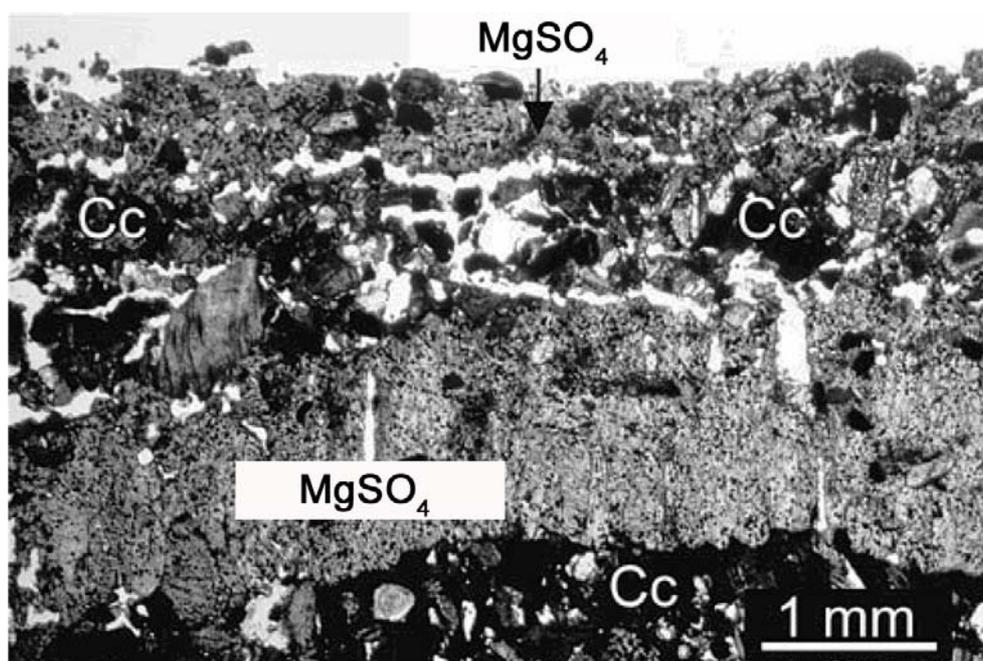


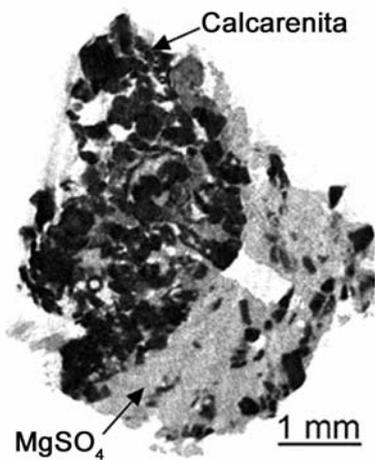
Figura 5.28. Microfotografías de ESEM de cristales de sulfato magnésico creciendo en los poros de probetas de calcarenita de Santa Pudia.

magnésico están concentrados en bandas por debajo de la superficie del material (1.5 mm de espesor a 2.5 mm por debajo de la superficie). Estas bandas están formadas por cristales alargados orientados perpendicularmente a los bordes de las mismas, textura que es compatible con el ensanchamiento de las grietas, formadas tras un evento de cristalización, debido al crecimiento cristalino. Estos cristales fueron identificados como hexahidrita pseudomorfos con cristales de epsomita euhédricos/subhédricos formados tras la deshidratación de los últimos. Similares cristales de hexahidrita aparecen también en los poros por encima de la banda principal (entre 0-1 mm por

debajo de la superficie) y localmente hasta 3 mm por debajo de esta banda, tanto como cristales alargados como intercrecimientos xenotópicos. En las imágenes de tomografía de rayos X, se reconocen fácilmente precipitados masivos de epsomita de grano grueso distribuidos en forma de bandas paralelas con algunas inclusiones de fragmentos de la calcarenita del sustrato (Fig. 5.30). Estas bandas están distribuidas a lo largo de toda la muestra. Las observaciones mediante ESEM, microscopía óptica y tomografía de rayos X sugieren que el daño al sustrato ocurre debido a la precipitación inicial de los agregados brotoidales formados a alta sobresaturación.



**Figura 5.29.** Microfotografías ópticas de agregados de cristales de sulfato magnésico dentro de probetas de calcarenitas sometidas a ensayos de cristalización macroscópicos. Cc: calcita



**Figura 5.30.** Imagen de tomografía de Rayos X de cristales de sulfato magnésico dentro de probetas de calcarenita (sección ecuatorial del bloque de piedra) sometida a ensayos de cristalización macroscópicos.

Durante este primer evento de precipitación se desarrollan grietas. Posteriormente, tiene lugar un nuevo evento de cristalización, que conduce a la formación de cristales más grandes a sobresaturación más baja, que se depositan en amplias bandas en los bordes de las grietas preexistentes. Esto último parece causar el ensanchamiento de las grietas observado macroscópicamente en la superficie de las probetas del material (Fig.5.26).

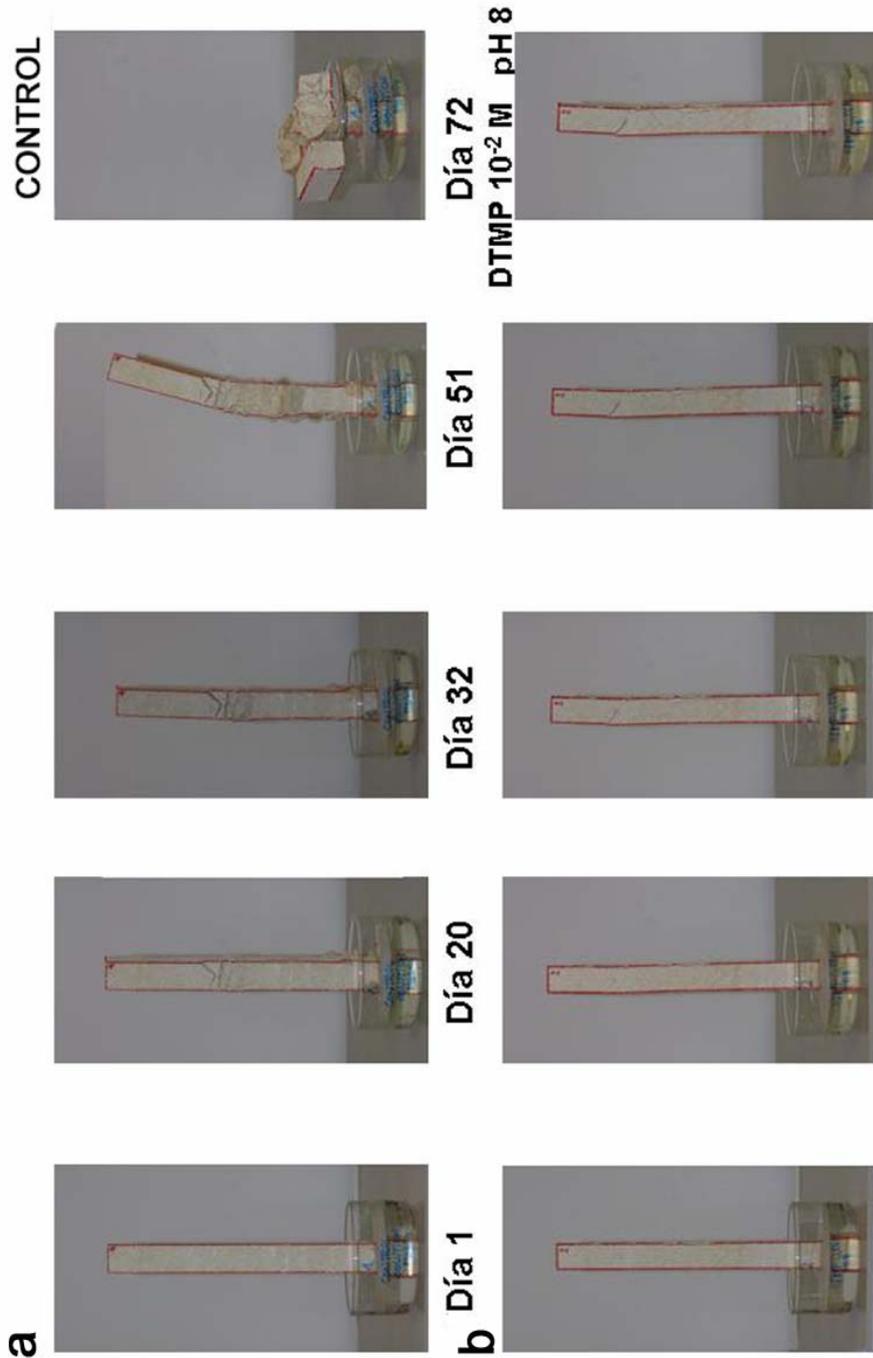
En este caso, se llevaron también a cabo ensayos de cristalización de sulfato magnésico en presencia de los aditivos orgánicos seleccionados. Los resultados fueron similares a los ya expuestos para el sulfato sódico: en ningún caso se observó la aparición de eflorescencias, a pesar del efecto in-

hibidor que algunos aditivos mostraron. Sin embargo, el daño al sustrato se redujo claramente, como muestra la secuencia de imágenes de la Figura 5.31. De nuevo, la hipótesis del crecimiento dirigido por una plantilla de moléculas orgánicas (adsorbidas en la superficie del sustrato calcítico) podría explicar este efecto, como se verá con más detenimiento en capítulos posteriores.

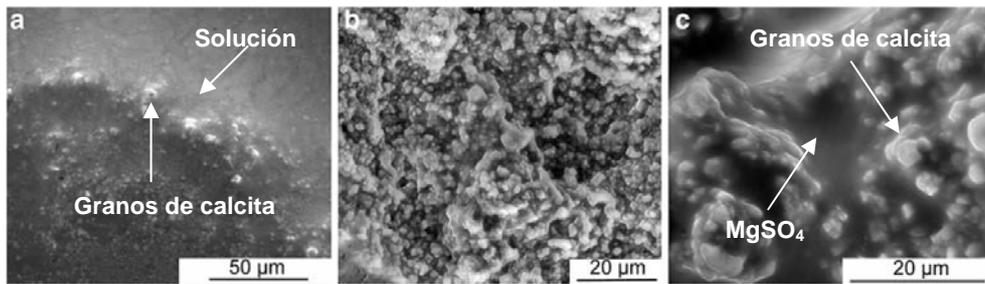
Según los resultados expuestos hasta el momento, no queda totalmente claro cómo causa el sulfato magnésico el daño observado, ya que parece que la mayor parte de los cristales de epsomita que aparecen rellenando las grietas de la piedra precipitaron después de que las grietas se formasen. Los ensayos de ESEM (cuyos resultados se presentan en el siguiente apartado) ayudarán a responder esta cuestión.

#### 5.9.2. *Ensayos microscópicos: ESEM.*

Se observó el crecimiento masivo de sulfato magnésico (epsomita) en la calcarenita cuando en la cámara del ESEM se redujo la presión de vapor por debajo de 6.5 torr (2°C). Asimismo, se observó que este agregado botroidal tapizaba los granos de calcita y llenaba (a diferencia del sulfato sódico) tanto los poros más pequeños como los más grandes del sustrato poroso (Figura 5.32).



**Figura 5.31.** Secuencia de imágenes de los ensayos de cristalización macroscópica de sulfato magnésico en probetas de calcarenita de Santa Pudía: a) solución de  $MgSO_4$  saturada y b) solución de  $MgSO_4$  saturada + DTPMP 0.01 M pH 8.



**Figura 5.32.** Microfotografías de ESEM de cristales de epsomita relleno los poros de la calcarenita de Santa Pudia (experimentos *in situ*): a) durante la evaporación y cristalización de epsomita; b) después de la cristalización y c) detalle en el que se observan cristales anhédricos de epsomita (submicrométricos) que rellenan los poros de la calcarenita (pequeños y grandes).

Este agregado salino parece estar formado por cristales submicrométricos de sulfato magnésico, con morfología similar a una de las dos observadas en los experimentos macroscópicos (Figura 5.32), que parecen desarrollarse a partir del primer evento de cristalización. De cualquier forma, no se observaron los grandes cristales euhédricos de epsomita. La formación de tales cristales no tiene lugar debido a que en el ESEM solo tiene lugar un único evento de cristalización. Cuando se suministra solución fresca adicional, se disuelven parte de los precipitados brotoidales y se forman los grandes cristales euhédricos que rellenan las grietas de la piedra en los tests macroscópicos de cristalización. Este modelo de cristalización es totalmente compatible con el modelo de daño por cristalización debido a ciclos sucesivos de imbibición - secado sugerido por Coussy (2006). Este autor postula que el daño a la piedra debido a la cristalización de sales es un proceso acumu-

lativo resultado de dichos ciclos. Una vez que se consigue la sobresaturación suficiente, como consecuencia de la evaporación de la solución, para que la sal cristalice, el posterior suministro de solución salina (subsaturada) provoca la disolución de los cristales de sal. La disolución resultante sufrirá evaporación nuevamente y, una vez, sobresaturada, tendrá lugar un segundo evento de cristalización. En un ciclo determinado, ocurre el daño; sin embargo, el crecimiento de los cristales de sal puede ocurrir una vez que el daño ha tenido lugar. Esto explica porqué aparecen grandes cristales de sulfato magnésico relleno las grietas en las probetas de calcarenita (ensayos de cristalización macroscópicos). El patrón de cristalización del sulfato magnésico parece estar conectado con su capacidad de mantener altas sobresaturaciones. Mientras la solución se evapora, se retira hacia los poros más pequeños donde la succión capilar es mayor (Rodríguez-Navarro

y Doehne, 1999a). En tales poros, se puede mantener una alta sobresaturación debido a la curvatura del poro - efecto Laplace - (Rodríguez-Navarro et al, 2000b). Por ello, la cristalización de esta sal tiene lugar a muy altas sobresaturaciones como indican las morfologías de no-equilibrio observadas (Sunagawa, 1981) y la alta densidad de nucleación (es decir, cristales muy pequeños) (Mullin, 1992). Por lo tanto, se genera una elevada presión de cristalización, tal y como sugiere el modelo de Correns (Correns, 1949), dando lugar a la formación de grietas profundas en la piedra que se ensancha en un posterior evento de cristalización, y producen el daño observado (Fig. 5.26).

Se llevaron a cabo el mismo tipo de experimentos en el ESEM en presencia de aditivos. Sin embargo, y debido a que los cristales de epsomita precipitan en forma de agregado submicrométrico rellenando el sistema poroso de la piedra, no fue posible observar modificaciones en el comportamiento de esta sal en presencia de estos compuestos.

#### **5.10. COMPARACIÓN DEL MECANISMO DE DAÑO ASOCIADO A LA CRISTALIZACIÓN DE Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Y MgSO<sub>4</sub>.**

Según los resultados expuestos en este capítulo y en el anterior, se puede concluir que el mecanismo por el que ocurre el daño que causan el sulfato

sódico y el magnésico cuando cristalizan en un sustrato poroso es totalmente diferente. Mientras que el daño debido al sulfato sódico consiste fundamentalmente en el desplazado de las capas más externas del material, con poca deposición de sales en los poros (aunque no se detectaron gran cantidad de eflorescencias), en el caso del sulfato magnésico, se observó la aparición de fracturas, normalmente paralelas (aunque también perpendiculares) a la superficie de la piedra. Esta sal forma una especie de cemento que llena los poros del material, evitando que colapse la probeta.

Los resultados presentados (de la cristalización de sulfato magnésico en piedra) parecen contradecir la teoría clásica para la cristalización en materiales porosos de Wellman y Wilson (1965). Según esta teoría, la energía libre de la interfase cristal/solución saturada es mayor en los poros más pequeños que en los grandes, debido a limitaciones geométricas. Esto no es lo que se observó en el caso de la cristalización de sulfato magnésico. Sin embargo, es necesario tener en cuenta que el transporte iónico en materiales porosos es una competición entre la advección de las sales hacia el frente de evaporación y la difusión iónica (Pel et al, 2002). La velocidad de secado es el parámetro clave que controla la prevalencia de un mecanismo sobre el otro. Si el secado es lento, la difusión controla el proceso (Rijners 2004). Mientras el agua se evapora en los po-

Tabla 5.5. Propiedades físicas de soluciones salinas saturadas (20°C).

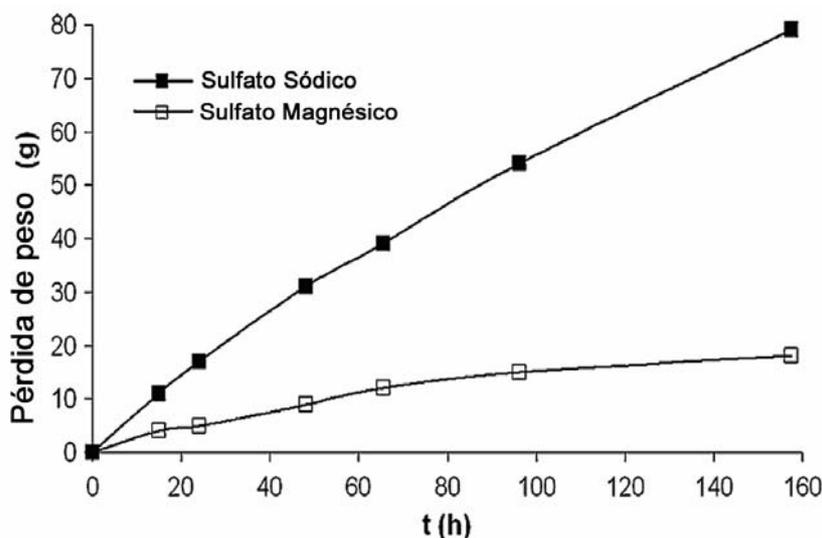
Solución saturada	Concentración (g anhidro/100 g H <sub>2</sub> O)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Tensión superficial (mN/m)	Viscosidad (cP)	Presión de Vapor (kPa)
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	19.4	1.15	75.45	1.834	2.175
MgSO <sub>4</sub>	33.5	1.29	77.35	7.270	2.781

ros más grandes los iones son transportados hacia los poros más pequeños donde la concentración inicialmente es menor. Finalmente, la cristalización tiene lugar tanto en los poros más grandes como en los más pequeños a una sobresaturación elevada, lo que ocasiona gran daño. Esto produce el daño observado en el caso del sulfato magnésico.

Si el secado es muy rápido, la sal es transportada por advección a la posición en la que la evaporación tiene lugar (en los poros grandes) y las sales precipitan. Este comportamiento parece predominar en el caso de los ensayos de cristalización de sulfato sódico cuyos resultados se han expuesto en el capítulo anterior. De cualquier forma, no se puede descartar la posibilidad de que la cristalización de sulfato sódico tenga lugar en todos los poros (grandes y pequeños) generando esfuerzo en los poros más pequeños (que da lugar a la formación de grietas) seguida de transferencia de la sal a los poros más grandes.

Finalmente, las propiedades físicas de las soluciones salinas (viscosidad, densidad, tensión superficial y presión de vapor) controlan la dinámica del flujo y evaporación de la solución dentro del sistema poroso del material (ya que las condiciones ambientales y el soporte pétreo se mantuvieron constantes en los experimentos) y, por lo tanto, la dinámica de la precipitación y el crecimiento cristalino y el daño resultante al sustrato pétreo.

El flujo está gobernado por la ley de Poiseuille, en la que la fuerza impulsora es la presión capilar (Lewin, 1982). El diferente comportamiento en cuanto al flujo de las dos soluciones salinas es debido principalmente a las diferencias de viscosidad de ambas sales (Tabla 5.5). Debido a su mayor viscosidad, el flujo capilar es más lento en el caso de la solución saturada de sulfato magnésico (comparado con el del sulfato sódico a la humedad relativa y la temperatura del experimento). Como consecuencia, la evaporación ocurre más rápido que el sumi-



**Figura 5.33.** Velocidad de evaporación de soluciones salinas en probetas de calcarenita de Santa Pudía (experimentos macroscópicos de cristalización en piedra).

nistro de solución por movimiento capilar desde el interior de la piedra, y la precipitación tiene lugar bajo su superficie. El secado de la solución dentro de un poro abierto a la superficie ocurre por difusión del vapor de agua a través de una capa del sólido poroso, y está gobernado por la ley de Fick. Una vez que la solución alcanza el frente de evaporación sería de esperar que la velocidad de evaporación fuese más rápida en el caso del sulfato magnésico, puesto que su presión de vapor es mayor (la velocidad de evaporación aumenta con la presión de vapor). Sin embargo, debido a que el frente de evaporación está situado más en el interior de la piedra (comparado con el caso del sulfato sódico) la velocidad de difusión del vapor de

agua y, por tanto, la velocidad de evaporación efectiva, será más pequeña (Fig. 5.33). Finalmente, el desplazamiento de la superficie será el mecanismo de daño predominante en el caso del sulfato sódico, mientras que tras la cristalización de sulfato magnésico tiene lugar la formación de grietas profundas. La Figura 5.34 representa esquemáticamente las diferencias en el tipo de daño generado y el mecanismo por el que tiene lugar en el caso de ambas sales.

### 5.11. CONCLUSIONES

De entre los distintos tipos de aditivos estudiados, los fosfonatos (ATMP y DTMP), y el poliacrilato (PA), muestran una clara interacción con los cris-

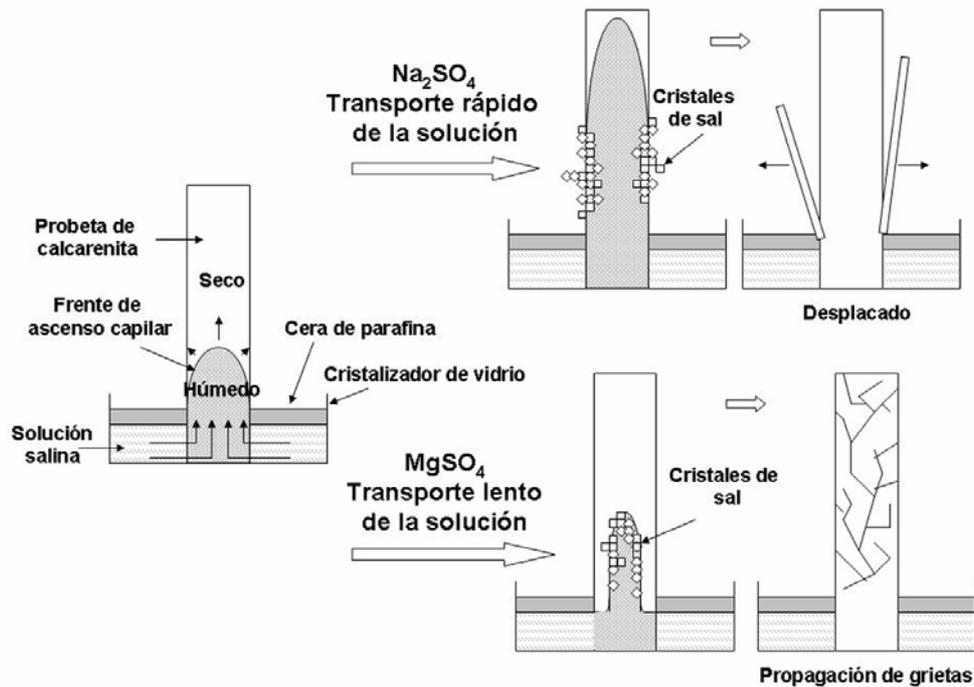


Figura 5.34. Esquema que representa los mecanismos de daño debido a la cristalización de sulfato sódico y sulfato magnésico.

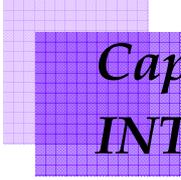
tales de epsomita. Tal interacción, que ha sido modelizada por ordenador, se traduce en la inhibición de la cristalización de epsomita en solución (ensayos en cristalizador). La interacción ocurre tanto durante el proceso de nucleación (los aditivos actúan como inhibidores de la nucleación incrementando el valor de GI), como en el posterior crecimiento del cristal. En este último caso actúan como modificadores del hábito. Tales efectos están asociados con la adsorción de los aditivos en los escalones de crecimiento de caras específicas de la epsomita: en

particular las caras (110) y, en menor medida, las caras (020). Ello se debe a la afinidad estereoquímica entre aditivos (DTPMP) y dichas caras. Además de establecer enlaces con los átomos de Mg, los grupos funcionales de los aditivos establecen enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua existentes en los cristales de epsomita, lo que potencia el efecto inhibitor. De hecho, los resultados de XRTD de los cristales de epsomita revelaron que, en presencia de aditivos (DTPMP y PA) la temperatura a la que tiene lugar la transición epsomita-hexahidrita

es mayor que en el caso de cristales puros de epsomita. Asimismo, el estudio cinético de la reacción de deshidratación de la epsomita mostró que los valores de los parámetros cinéticos ( $E_a$  y  $A_a$ ) para dicha reacción son mayores en el caso de cristales formados en presencia de aditivos. Esto es congruente con el establecimiento de enlaces de Hidrógeno entre las moléculas de aditivo y el agua estructural de la epsomita y de las fases de menor estado de hidratación que aparecen durante el transcurso de la reacción. Estos resultados apoyan la presencia de los aditivos en la estructura de la epsomita. Sin embargo, la prevalencia de los enlaces de hidrógeno sugiere que la interacción aditivo-cristal es, en este caso, inespecífica. De cualquier modo, su efecto sobre la cristalización de la epsomita hace que sean potencialmente aplicables como inhibidores o modificadores del crecimiento en aquellas aplicaciones industriales en que sea necesario el control de la formación de precipitados o de su hábito. En particular, estos compuestos podrían representar una herramienta muy útil para el control de la cristalización de sulfato magnésico en materiales porosos ornamentales. Sin embargo, en presencia de un sustrato calcáreo, los aditivos parecen promover la formación de subeflorescencias, reduciendo el daño al sustrato. Como se ha comentado para el caso del sulfato sódico, esto podría deberse a la adsorción de los aditivos (en particu-

lar, los fosfonatos) sobre las superficies calcínicas de la calcarenita, formando una plantilla sobre la que cristaliza el sulfato magnésico (debido a la afinidad estructural entre algunos de estos compuestos -DTPMP y la epsomita). Este efecto reduciría la sobresaturación crítica, lo que se traduce en la generación de una baja presión de cristalización y minimización de los daños causados al sustrato pétreo tras la cristalización de esta sal. Por tanto, este tipo de tratamientos podrían en un futuro ser aplicados con éxito en intervenciones de conservación para prevenir los daños asociados a la cristalización de epsomita en rocas calcáreas. Sin embargo, son necesarios ensayos adicionales (tanto en laboratorio como *in situ*, en el monumento), para corroborar esta hipótesis.





*Capítulo 6. ESTUDIO DE LA  
INTERACCIÓN DE ADITIVOS  
ORGÁNICOS Y MATERIA  
CRISTALINA (III):  $\text{NaNO}_3$*



## 6. ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN DE ADITIVOS ORGÁNICOS Y MATERIA CRISTALINA (III): $\text{NaNO}_3$

### ABSTRACT

Nitrates are common salts that appear in a wide range of environments, both natural and anthropogenic. In monuments, they are originated mainly as a consequence of the biological activity of live organisms although, nowadays, pollution (i.e.  $\text{NO}_x$  emissions) and the use of fertilizers are becoming more important in the total input of nitrates to materials used in the built heritage. As a consequence, there is a need to clarify the role of nitrates in salt damage to building stone and to develop new strategies to minimize damage due to nitrate crystallization. Sodium nitrate has been selected for this study as it appears in some of the case studies considered in this thesis. Oriented overgrowth of nitrate on calcite and other minerals such as muscovite, dolomite and barytocalcite is thoroughly reported in the literature. The epitaxial relationship found in our experiments is  $(10\bar{1}2)_{\text{nitratina}} \parallel (10\bar{1}4)_{\text{calcita}}$ ,  $[010]_{\text{nitratina}} \parallel [010]_{\text{calcita}}$ . Therefore, sodium nitrate crystallization is promoted in the presence of calcitic surfaces, taking place at lower supersaturation. This may result in the limited damage caused by sodium nitrate crystallization within limestone compared with sodium or magnesium sulphates. However, in the case of non-calcitic stones (e.g. granites), the damage to the support due to  $\text{NaNO}_3$  crystallization could be of relevance. Thus, it is important to find methods to halt or minimize damage due to this salt, such as the treatment proposed in this thesis, i.e. crystallization inhibitors. None of the additives tested seem to be highly effective as nucleation inhibitors for sodium nitrate crystallization. However, some of them (especially Citric Acid) seem to act as promoters, reducing the amount of efflorescence. Crystallization takes place inside the stone pore network, but apparently at a lower supersaturation. This additive enhances the "natural" crystallization promotion induced by calcitic supports. Therefore the crystallization pressure exerted by the crystals growing inside the pores is lower than in the absence of additives. This should reduce the damage to the stone support. Such effect could be related to the traditional application of some carboxylic acids (such as acetic acid) in ceramics and pottery to avoid the development of salts on the surface of the material, because such an old treatment promotes salt crystallization within the pores. Additional application tests (i.e. spraying and poulticing) on different substrates (including silicate rocks), are necessary to confirm the feasibility of such a treatment to reduce damage due to sodium nitrate crystallization.

## 6.1. INTRODUCCIÓN

Los nitratos son sales muy comunes que aparecen en multitud de ambientes, tanto naturales como antropogénicos. Así, cabe mencionar las eflorescencias de nitrato sódico (caliche) que impregnan grandes extensiones del desierto de Atacama, Chile, en la cima de las colinas o en los valles, rellenando fracturas y reemplazando todo tipo de rocas y sedimentos (Goudie y Viles, 1997a); en áreas libres de hielo de la Antártida (Gibson, 1962; Clarige y Campbell, 1968), donde la alteración por sales es considerada como uno de los procesos erosivos predominantes (Wellman y Wilson, 1965) o en la región del suroeste de Estados Unidos y del norte de Méjico (Kichner, 1996). Asimismo, aparecen en cuevas, derivados de la orina, excrementos y cuerpos muertos de los organismos que habitan en ellas (White, 1976), donde las sales ejercen un papel fundamental en el desarrollo y geomorfología de las mismas. Son también importantes las eflorescencias de nitratos que aparecen en muros de edificios históricos y estructuras ingenieriles. Así, el estudio de Arnold y Zhender (1988) reveló la presencia de  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , en distintas iglesias de Suiza; Cooke (1994) detectó, entre otras sales, la presencia de nitrato sódico en Bukhara (Uzbekistán); Fitzner y Heinrichs (1994) identificaron nitrato potásico en los monumentos cavados en la piedra de la ciudad de Petra (Jordania) considerando esta sal como una de las res-

ponsables del deterioro de los mismos; finalmente, Laue et al (1996) descubrieron la presencia de nitrato sódico entre las eflorescencias que aparecen en la iglesia de St. Maria im Kapital (Colonia, Alemania).

Se han postulado diversos orígenes para estos nitratos. El origen biológico es uno de los más aceptados. Los orines y excrementos de animales y humanos contienen gran cantidad de cloruros y, sobre todo, nitratos. Además, existen bacterias que pueden oxidar el amonio para producir nitratos. Asimismo, los fertilizantes más comunes contienen una elevada cantidad de nitratos que, cuando pasan a disolución, pueden alcanzar edificios y precipitar como eflorescencias. Una tercera fuente de nitratos sería la reacción, en presencia de humedad, de óxidos de nitrógeno, para dar ácido nítrico, que en presencia de cationes contenidos en las aguas, o bien por reacción con componentes de las rocas, como puede ser la calcita de las rocas carbonatadas, puede dar lugar a la aparición de distintas sales (Goudie y Viles, 1997a). Sin embargo, no hay todavía una evidencia clara de que estas sales sean retenidas en el edificio o sean responsables de algún daño al material constitutivo, aunque es necesaria una investigación sobre el papel de los óxidos de nitrógeno, y de las sales de estos derivados, en el deterioro de la piedra, a medida que aumenta la importancia de estos componentes en la polución ambiental. Asimismo, los nitratos son sales en general poco estudiadas en comparación con otras

que aparecen típicamente en edificios (como pueden ser los sulfatos), aunque es evidente que es necesario un análisis del daño que éstas provocan cuando cristalizan en materiales porosos, así como el desarrollo de posibles metodologías para remediar o paliar este daño, debido a que, como se ha indicado, son unas sales con destacada presencia en edificios históricos y con una amplia distribución espacial.

## 6.2. PROPIEDADES DEL NITRATO SÓDICO

El nitrato sódico es una sal muy soluble en agua (ver Figura 6.1). Su humedad relativa de equilibrio a 20 °C es del 75%. Los nitratos son químicamente muy similares a los carbonatos. Como el nitrógeno es más electronega-

tivo que el carbono, el anión nitrato es menos estable que el carbonato; esto hace que los nitratos sean menos frecuentes que los carbonatos en las formaciones geológicas. Asimismo, los nitratos son más blandos y presentan puntos de fusión más bajos que los carbonatos, debido fundamentalmente a la menor carga del anión.

Varias especies minerales del grupo de los nitratos tienen estructuras muy similares a las de ciertos carbonatos. La nitratina ( $\text{NaNO}_3$ ) es isoestructural con la calcita y posee la misma exfoliación romboédrica. Además, el nitrato de litio (a temperatura ambiente) y otros nitratos (fases de más alta temperatura) presentan también esta estructura (Wyckoff, 1964). Pertenecen al grupo espacial  $R\bar{3}c$ .

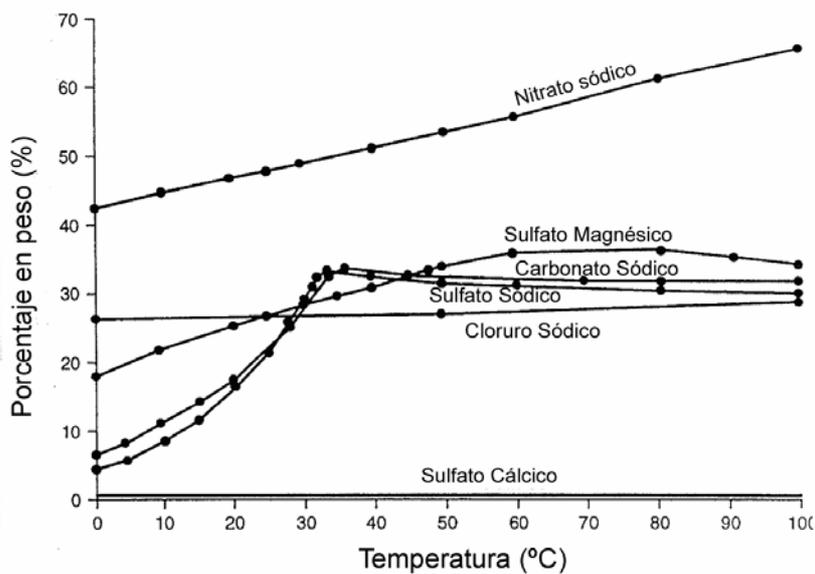
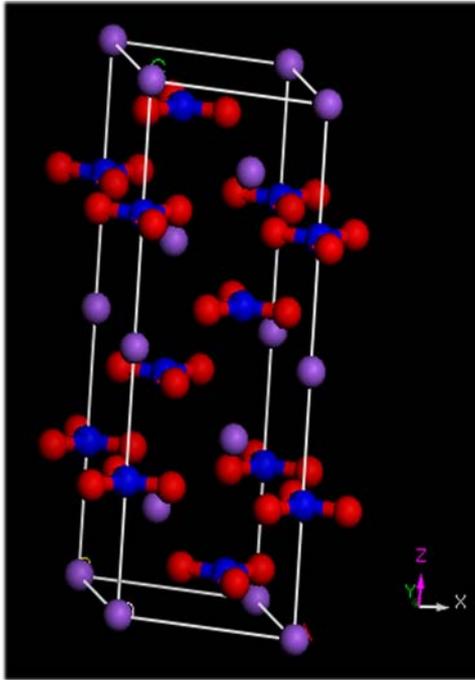


Figura 6.1. Diagrama de solubilidad (temperatura - porcentaje en peso) del nitrato sódico comparado con otras sales solubles (modificado de Goudie, 1977a).



**Figura 6.2.** Celdilla unidad del nitrato sódico (nitratina). Leyenda: ● = oxígeno; ● = nitrógeno; ● = sodio

La estructura consiste en capas alternas de iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{NO}_3^-$  orientadas perpendicularmente al eje  $c$ . Los iones  $\text{Na}^+$  están coordinados por 6 átomos de oxígeno formando un octaedro ligeramente distorsionado. Los iones  $\text{NO}_3^-$  muestran una geometría plana; capas alternas de iones nitrato aparecen rotadas aproximadamente  $60^\circ$  alrededor del eje  $c$  (Figura 6.2).

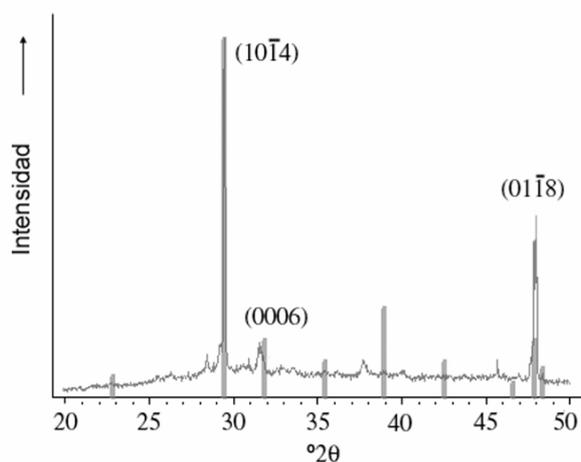
La nitratina posee un polimorfo rómbico que es isoestructural con el aragonito ( $\text{CaCO}_3$ , polimorfo de la calcita) y el nitro ( $\text{KNO}_3$ ). A altas temperaturas, las difracciones de rayos X debidas únicamente a los átomos de oxígeno se hacen más débiles hasta que desaparecen por encima de los  $275^\circ\text{C}$ . Esto se debe al desorden en las

orientaciones de los iones nitrato, que se desarrolla en la región comprendida entre  $175$  y  $275^\circ\text{C}$ . Por encima de  $275^\circ\text{C}$ , los iones nitrato rotan libremente alrededor de su eje ternario o están distribuidos aleatoriamente entre su posición de baja temperatura y otra que está girada  $30^\circ$  (o  $180^\circ$ ) con respecto a ésta. En la zona de transición el desorden es parcial (Wyckoff, 1964).

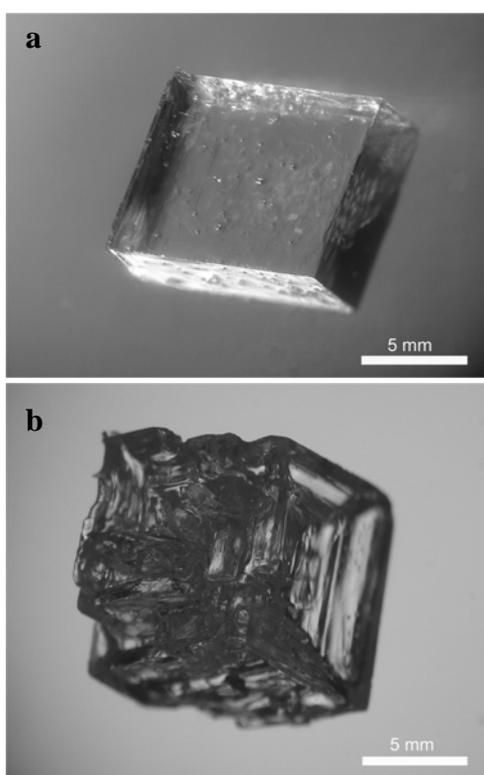
### 6.3. ENSAYOS MACROSCÓPICOS DE CRISTALIZACIÓN (CRISTALIZADORES DE VIDRIO): SOBRESATURACIÓN CRÍTICA Y TIEMPO DE INDUCCIÓN

En todos los experimentos realizados, en presencia y ausencia de aditivos, cristalizó nitratina, según revelaron los análisis mediante difracción de rayos X de los precipitados (Figura 6.3). No se detectó la precipitación de otras fases con aditivo. Excepto en el caso del PA (Figura 6.4b), en cuya presencia se observaron cristales con morfologías dendríticas, no se observaron cambios importantes en la morfología de los cristales de nitratina (estudiada mediante microscopía óptica) formados en presencia de aditivo, mostrando en todos los casos su característica morfología romboédrica (Figura 6.4a), que coincide con la obtenida mediante modelización molecular utilizando el algoritmo BFDH (Figura 6.5).

La Figura 6.6 muestra la variación del porcentaje de inhibición frente a la concentración y el pH para los distin-



**Figura 6.3** Diagrama de difracción de rayos X de los cristales de nitrato sódico formados en los ensayos de cristalización realizados en cristalizadores de vidrio.



**Figura 6.4.** Imágenes de microscopía óptica de cristales de nitrato: a) puros y b) formados en presencia de 0.01 M PA.

tos aditivos ensayados. El comportamiento fue muy diferente según el tipo de aditivo. Los aditivos AAS, PBTC, PA y DTPMP no tienen un efecto significativo sobre la sobresaturación alcanzada por las soluciones (es decir, G.I.  $\sim 0$ , para todas las concentraciones y pHs estudiados). El PA inhibe ligeramente la cristalización del nitrato sódico, como indican los valores positivos (bajos) del porcentaje de inhibición. Por el contrario, el ATMP actúa como promotor de la cristalización a todas las concentraciones y pHs estudiados. Su efectividad no parece depender de la concentración o pH, ya que en todos los experimentos el valor de G.I. fue del  $\sim 35\%$ . El HEDP tiene también una limitada eficacia como inhibidor, pero a alta concentración (0.01 M) es un potente promotor de la cristalización de nitrato sódico. Igual-

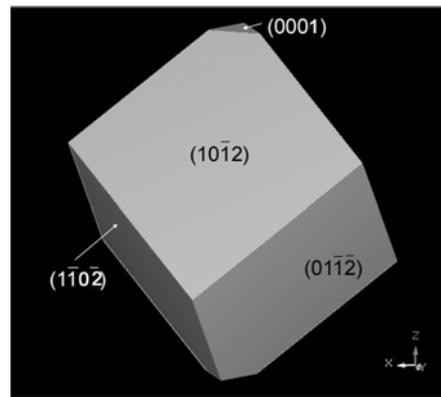


Figura 6.5. Morfología del nitrato sódico simulada mediante el algoritmo BFDH (simulación realizada mediante Cerius<sup>2</sup>)

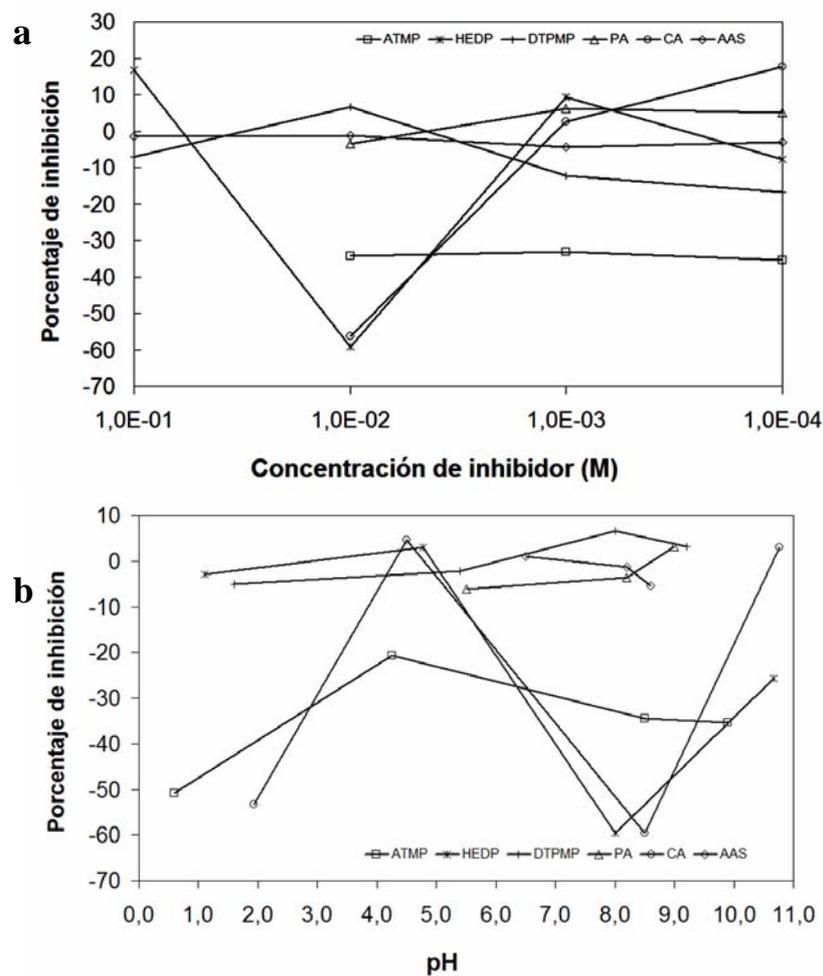


Figura 6.6. Porcentaje de inhibición de la cristalización de nitrato sódico frente a (a) la concentración de inhibidor (pH 8) y (b) pH para los distintos aditivos ensayados (0.01 M).

mente, a pH bajo es poco eficaz como inhibidor (G.I.  $\sim 0$ ) pero a pH superior a 8 actúa como promotor. Finalmente, la capacidad inhibidora del CA es altamente dependiente de la concentración. A bajas concentraciones actúa como inhibidor de la cristalización (débil) y a medida que aumenta la concentración se potencia su efecto promotor de la cristalización. En cuanto al pH, no se observó una tendencia clara, presentando dos mínimos en su capacidad inhibidora (o máximos en su capacidad promotora) a pH bajo (2) y ligeramente alcalino (8.5).

Para los ensayos de cristalización en piedra, tanto micro como macroscópicos, se seleccionó una concentración de 0.01 M y un pH de 8; en estas condiciones, ATMP, HEDP y CA actúan como potentes promotores de la cristalización de nitrato. Asimismo, a éste pH los aditivos están lo suficientemente desprotonados como para poder establecer enlaces con las superficies de nitrato sódico (considerando que éstos se establecen fundamentalmente mediante interacción electrostática y/o puentes de Hidrógeno).

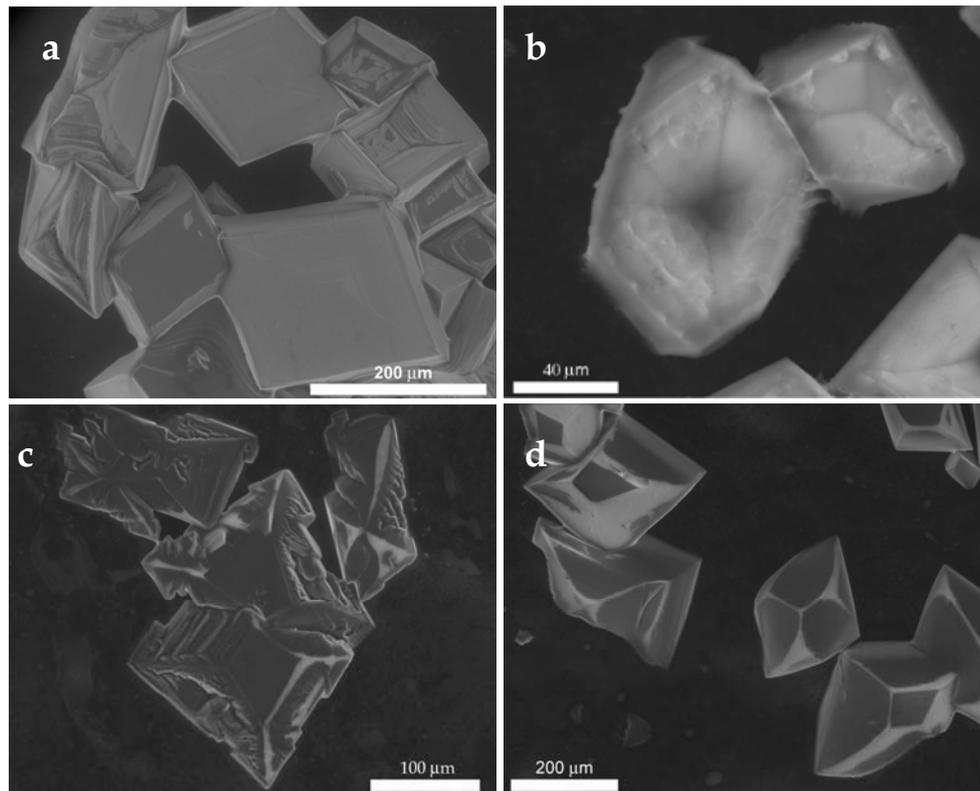
#### 6.4. ENSAYOS MICROSCÓPICOS DE CRISTALIZACIÓN (ESEM)

##### 6.4.1. *Cristalización de nitrato sódico en presencia de aditivos*

Los estudios mediante ESEM mostraron que, en ausencia de aditivo, el nitrato sódico (nitrato) cristaliza con morfologías rómboidales, de equili-

brio, con la forma  $\{10\bar{1}2\}$  como predominante (Figura 6.7a). Esto ya había sido observado mediante Microscopía Óptica. Sin embargo, con la ayuda del Microscopio Electrónico se detectó también como algunos de los aditivos utilizados actúan como modificadores del hábito de la nitrato, especialmente en el caso del PA, DTPMP y HEDP. El DTPMP cambia la morfología de los cristales de  $\text{NaNO}_3$  observándose un sobredesarrollo de la forma  $\{0001\}$ , que en casos extremos confiere una apariencia de placas hexagonales a los cristales (Figura 6.7b). Algo similar, aunque en menor grado, fue observado en el caso del HEDP (Figura 6.7d). Finalmente, en presencia del PA (Figura 6.7c), los romboedros aparecen distorsionados, con caras formadas por capas que se superponen, lo que confiere a los mismos un aspecto dendrítico. Estas morfologías esqueléticas son típicas de cristales formados a sobresaturaciones relativamente elevadas, muy similares a las descritas por Sarig y Tartakovsky (1975) para los cristales de cloruro sódico formados en presencia de bajas concentraciones de nitrilotriacetamida. Estos resultados están de acuerdo con el (limitado) efecto inhibidor mostrado por el PA en los ensayos de cristalización en cristalizadores de vidrio. No se observaron cambios morfológicos significativos en presencia del resto de los aditivos ensayados.

Por tanto, en este caso parece que ciertos aditivos, como el DTPMP o el



**Figura 6.7.** Imágenes de ESEM de cristales de  $\text{NaNO}_3$  precipitados in situ en la cámara del microscopio a partir de gotas de solución saturada: a) control; b) precipitados en presencia de DTPMP 0.01 M; c) precipitados en presencia de PA 0.01 M y d) precipitados en presencia de HEDP 0.01 M.

PA, aunque no actúan sobre la nucleación del nitrato sódico, sí interactúan selectivamente con las caras de la nitratina, reduciendo su velocidad relativa de crecimiento y dando lugar a un sobredesarrollo de las mismas en el hábito final del cristal.

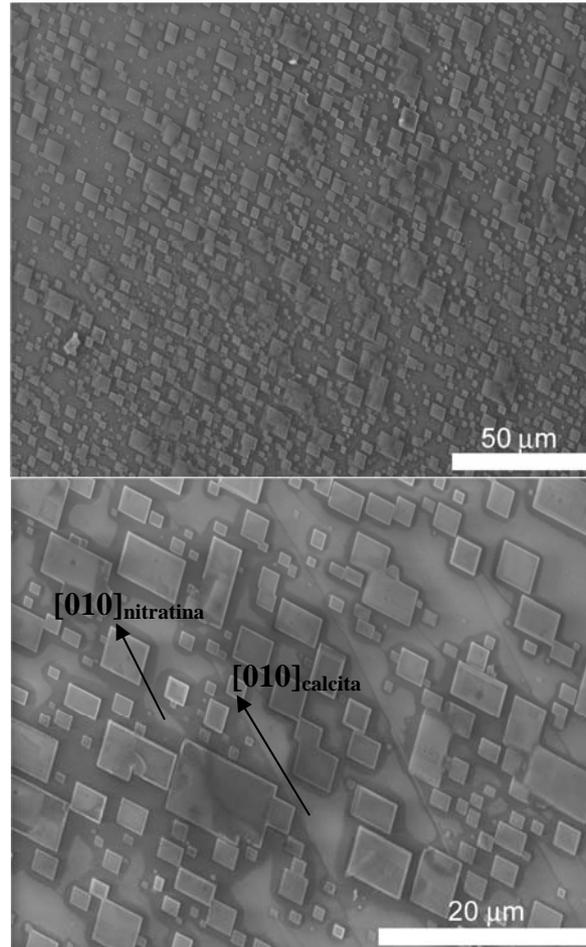
#### 6.4.2. Crecimiento orientado de nitrato sódico sobre calcita

La Figura 6.8 muestra imágenes de ESEM de filas de cristales de  $\text{NaNO}_3$  alineados en las superficies  $\{10\bar{1}4\}$  de

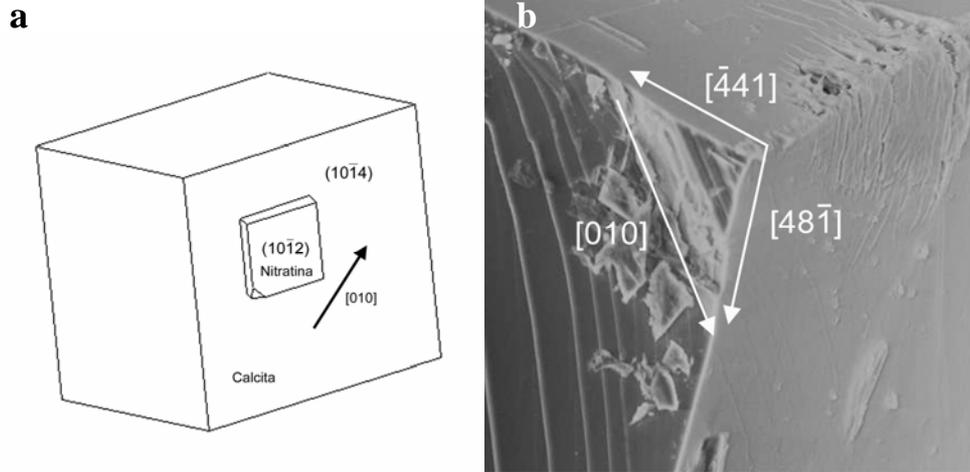
la calcita. Estos cristales aparecen como placas rómboides cuya diagonal mayor es paralela a los escalones de crecimiento de la calcita. Este fenómeno, conocido como crecimiento orientado (*oriented overgrowth*), tiene lugar cuando los cristales de una fase crecen epitaxialmente sobre una superficie de otra con los bordes paralelos a una determinada dirección cristalográfica y paralelos a planos cristalográficos del sustrato. Este fenómeno es aprovechado en la industria para facilitar la nucleación y el crecimiento

orientado de cristales a partir de soluciones sobresaturadas (Heywood y Mann, 1994). Además, el crecimiento orientado de cristales sobre sustratos insolubles se observa con frecuencia en la naturaleza, en distinto tipo de rocas. El crecimiento orientado de nitratina sobre calcita y otros minerales como moscovita, dolomita y bariotocita está ampliamente documen-

tado (Anuradha y Bhagavan, 1985). La orientación epitaxial encontrada es  $(10\bar{1}2)_{\text{nitratina}} \parallel (10\bar{1}4)_{\text{calcita}}$ ,  $[010]_{\text{nitratina}} \parallel [010]_{\text{calcita}}$  (Figura 6.9a). En las superficies  $\{10\bar{1}4\}$  de la calcita, hay filas de iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  alineados según las direcciones  $[2\bar{2}1]$  y  $[010]$  con una periodicidad de 4.084 Å y 4.990 Å, respectivamente (ver Capítulo 8).



**Figura 6.8.** Imágenes de ESEM de cristales de  $\text{NaNO}_3$  precipitados in situ en la cámara del microscopio a partir de gotas de solución saturada sobre superficies de exfoliación de cristales de Espato de Islandia.



**Figura 6.9.** a) Esquema de la relación epitaxial entre los cristales de calcita y nitratina. b) Escalones de crecimiento en la superficie  $\{10\bar{1}4\}$  de cristales de Espato de Islandia.

Estas son dos de las cadenas de enlaces periódicos (PBCs) que hay en esta superficie de la calcita. A lo largo de la tercera,  $[\bar{4}41]$ , aparecen alineadas capas alternas de iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$ , con una distancia entre átomos sucesivos de  $6.425 \text{ \AA}$ . Los escalones de crecimiento en la superficie de la calcita son, en este caso, paralelos a la PBC  $[010]$  (Figura 6.9b). La diagonal mayor del rombo de la nitratina  $[010]$  es paralela a los escalones de crecimiento de la calcita. Para la nitratina, la distancia entre iones  $\text{CO}_3^{2-}$  vecinos según la dirección  $[010]$  es  $4.839 \text{ \AA}$ . Por lo tanto, en esta dirección, el desajuste entre las dos estructuras es del  $-3.1 \%$ . Una de las principales condiciones requeridas para que se de el crecimiento orientado de una fase sobre otra es la semejanza entre parámetros de celdilla y distancias atómicas en los dos cristales, aunque es posible encontrar casos en la bibliografía de sistemas con

grandes desajustes en los que han sido descritos relaciones epitaxiales (Takayanagi et al, 1978). La existencia de un plano con una estructura similar a la de la fase nucleante dirige la cristalización de esta fase, que tiene lugar sobre dicho plano de una forma compacta y orientada. Cinéticamente, la presencia de esta fase reducirá la energía de nucleación y dará lugar a un aumento en la velocidad de nucleación aunque, por otra parte, la nucleación sobre un sustrato reduce las colisiones efectivas de las unidades estructurales con la superficie de los núcleos, lo que tiende a reducir la cinética de nucleación, ya que la incorporación de las unidades estructurales a la red cristalina se ve dificultada. Sin embargo, este efecto será dominante sólo a altas sobresaturaciones (Liu, 2001). Por lo tanto, y según la relación anteriormente expuesta en esta tesis entre la presión de cristaliza-

ción y la sobresaturación (ec. de Coirens), al reducirse la sobresaturación crítica, la presión de cristalización generada será menor y por tanto también el daño al sustrato.

Un hecho interesante es que este efecto (crecimiento orientado) tiene lugar no sólo sobre la cara  $\{10\bar{1}4\}$  de la calcita, sino también en las caras  $\{0001\}$  y  $\{11\bar{2}0\}$  (Anhuradha y Raju, 1985). Por lo tanto, la promoción de la cristalización del  $\text{NaNO}_3$  por la calcita tendrá lugar independientemente de la cara que esté en contacto con la solución (que, en materiales reales, no será siempre la superficie de exfoliación). En presencia de los aditivos, se observó el mismo tipo de orientación y morfología que en el control. Se asume, por tanto, que el efecto natural (promotor) del sustrato enmascara cualquier otro efecto debido al aditivo.

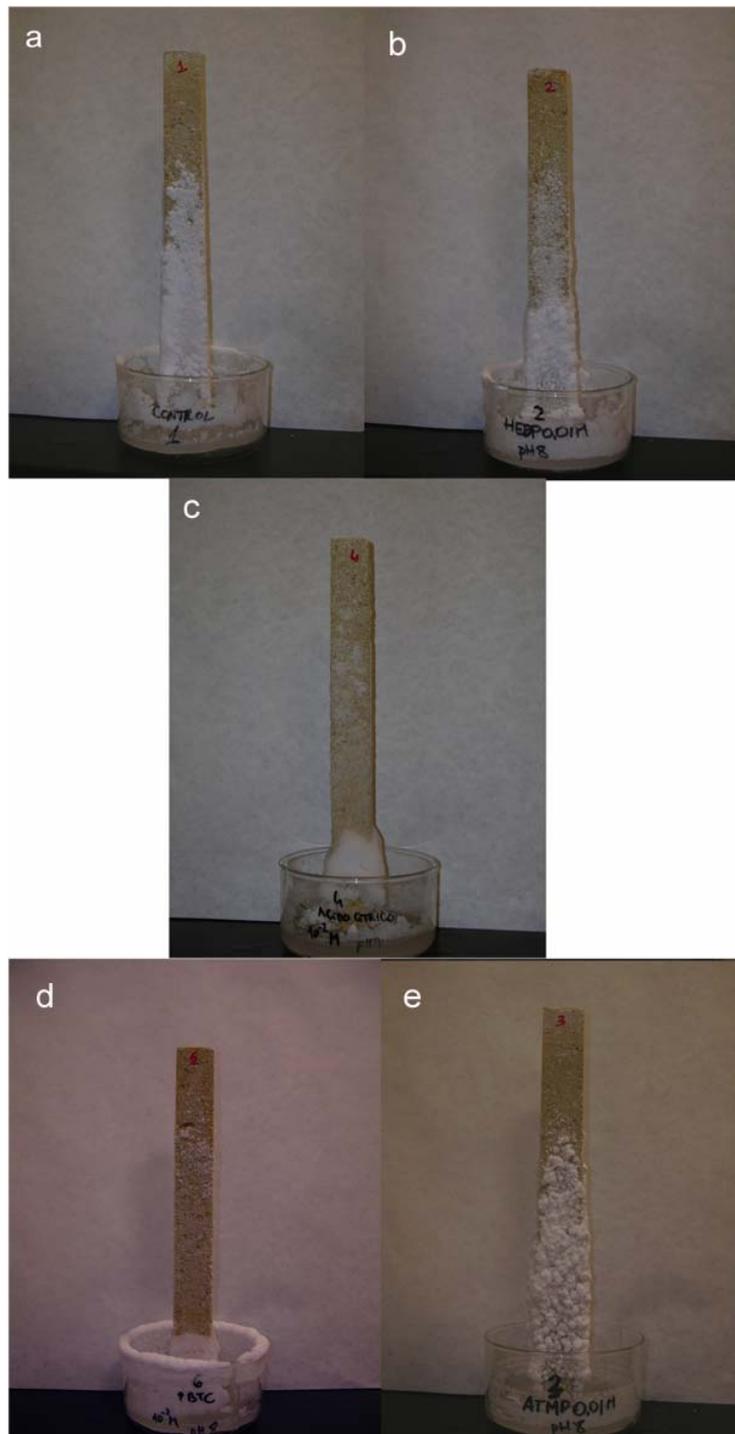
## 6.5. ENSAYOS DE CRISTALIZACIÓN EN PIEDRA

### 6.5.1. *Ensayos macroscópicos*

Los ensayos de cristalización en probetas de calcarenita mostraron que, a igualdad de condiciones ambientales, el nitrato sódico ocasiona menos daños al sustrato que los sulfatos de sodio y magnesio. En particular, mientras que el sulfato sódico provocaba el desprendimiento de capas de material de la superficie del mismo y el sulfato magnésico ocasionaba la formación y propagación de

grietas, en el caso del nitrato sódico, no se apreció daño alguno en el material soporte. Esto podría estar relacionado con el efecto “natural” de promoción de la cristalización de  $\text{NaNO}_3$  por superficies de calcita (ver apartado 6.4.2) ya que, como consecuencia de éste, la cristalización de la nitratina tendría lugar a baja sobresaturación en presencia de un sustrato calcítico (como es la calcarenita) y, por tanto, la presión de cristalización generada sería baja y el daño al sustrato, mínimo. Sin embargo, en otros sustratos no calcíticos, al no existir ésta, el daño podría ser mayor. De ahí la necesidad de buscar tratamientos para minimizar el potencial daño causado por esta sal. Además, el ensayo efectuado sólo simula un ciclo de cristalización, por lo que es probable que la repetición de varios ciclos de disolución /cristalización acabe provocando daños en soportes calcáreos, tal y como se observa en distintos edificios históricos de Granada afectados por esta sal, como es el caso de la Iglesia del Sagrario.

Según los resultados de los ensayos de cristalización en cristalizadores de vidrio, ninguno de los aditivos ensayados parece ser especialmente efectivo como inhibidor de la cristalización del nitrato sódico, aunque ATMP, HEDP y CA actúan como potentes promotores (sobre todo HEDP y CA). Este extremo fue confirmado en los ensayos de cristalización en la calcarenita seleccionada, según la metodología descrita en el Capítulo 2. En



**Figura 6.10.** Probetas de calcarenita tras el ensayo de cristalización de nitrato sódico: a) control; b) HEDP 0.01 M pH 8; c) CA 0.01 M pH 8; d) PBTC 0.01 M pH 8 y e) ATMP 0.01 M pH 8.

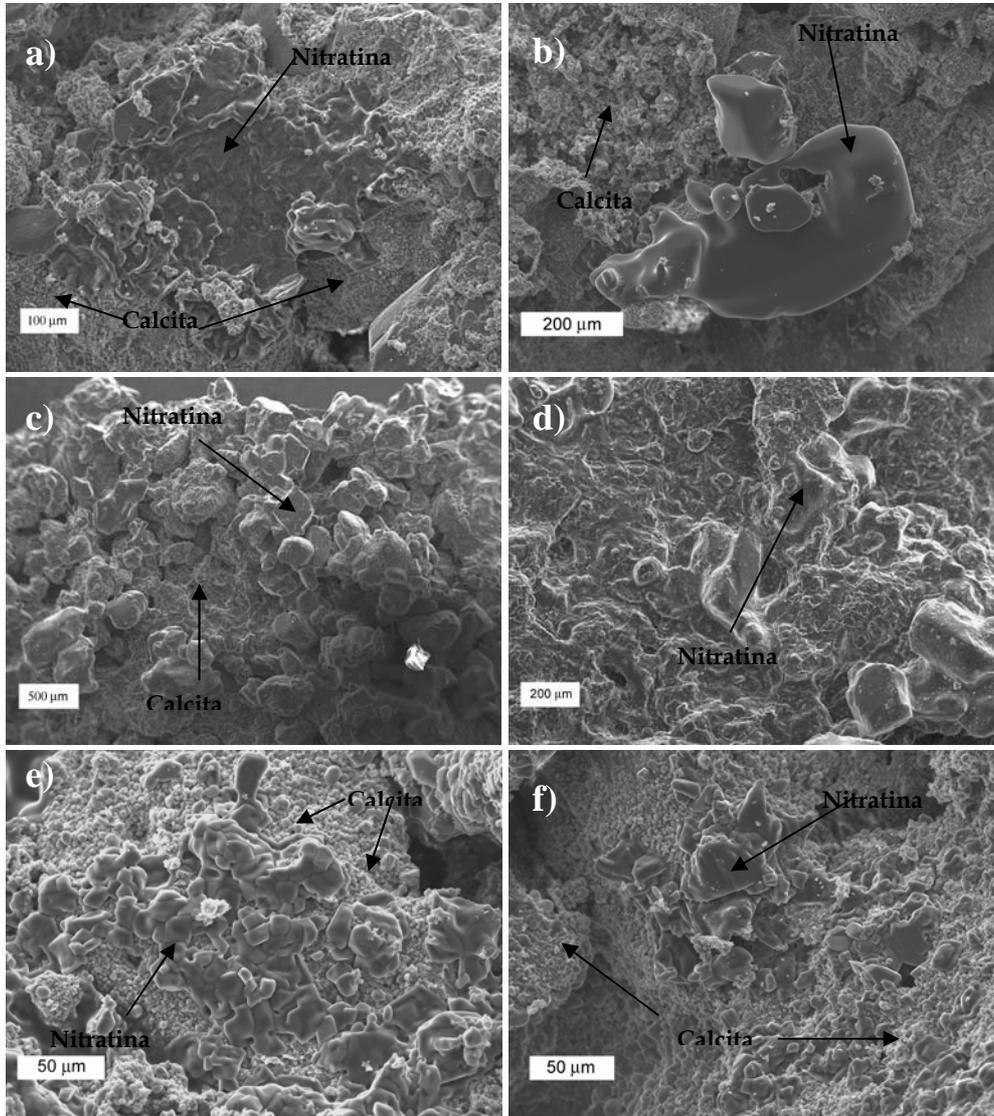
estos experimentos se observó un cambio importante en la cantidad de eflorescencias desarrolladas en presencia de Ácido Cítrico y, sorprendentemente, PBTC (Figura 6.10c y 6.10d).

Según los resultados de los ensayos de cristalización en cristalizadores de vidrio, el CA actúa como promotor de la cristalización del nitrato sódico en las condiciones estudiadas, lo que da lugar a una notable reducción de la cantidad de sal que aparece en la superficie de la calcarenita. El estudio con ESEM de los cristales formados en la piedra mostró como el nitrato sódico (en ausencia de aditivo) cristaliza como un agregado masivo de cristales que rellena el sistema poroso de la piedra (Figura 6.11a-b). En presencia de CA, se observó la formación de grandes cristales subhédricos (Figura 6.11c y 6.11d), morfología que está de acuerdo con la cristalización a bajas sobresaturaciones como consecuencia del efecto promotor de este aditivo. Sin embargo, los resultados de los ensayos de cristalización en cristalizadores de vidrio parecían indicar que el PBTC no influía en la cristalización del nitrato sódico, como se deduce de los valores de G.I.  $\sim 0$ . Por lo tanto, parece ser que el efecto promotor del PBTC podría ser debido al "efecto plantilla" mencionado con anterioridad para el caso del sulfato magnésico o del sulfato sódico. Un efecto similar al del PBTC y CA se observó en el caso del HEDP, aunque en menor medida. La presencia de ATMP dio lugar a un

cambio importante en la apariencia de las eflorescencias desarrolladas en las probetas de piedra. En el control, las eflorescencias son compactas (Figura 6.10a) mientras que en presencia de este aditivo, los precipitados formados en la superficie de la piedra son más abiertos, y parecen estar formados por cristales con morfologías dendríticas. Sin embargo, un estudio detallado al ESEM reveló que dichos agregados están formados por cristales euhédricos (Figura 6.11e y f), de menor tamaño a los observados en el caso del control. Este aditivo parece modificar la velocidad de evaporación (sólo localmente, ya que, como recoge la Tabla 6.1, la velocidad de evaporación global, calculada a partir de la medida de la pérdida de peso del conjunto cristizador-solución-probeta, es similar a la del control), lo que explicaría este cambio de apariencia de las eflorescencias. En el caso del resto de los aditivos ensayados, no se detectaron diferencias importantes en la tasa de evaporación con respecto al control (solución saturada de nitrato sódico). La presencia de ácido cítrico (CA) reduce de forma importante la velocidad de evaporación de la solución salina cuando circula por el interior de la red porosa del material pétreo (Tabla 6.1). Según indica también la reducción de la cantidad de eflorescencias formadas en comparación con el control, el papel del ácido cítrico como promotor de la cristalización de nitrato sódico podría facilitar su cristaliza-

ción dentro de los poros del material pétreo, bloqueando (al menos parcialmente) el sistema poroso, dificultando el flujo de la solución hacia las paredes de la probeta y reduciendo el

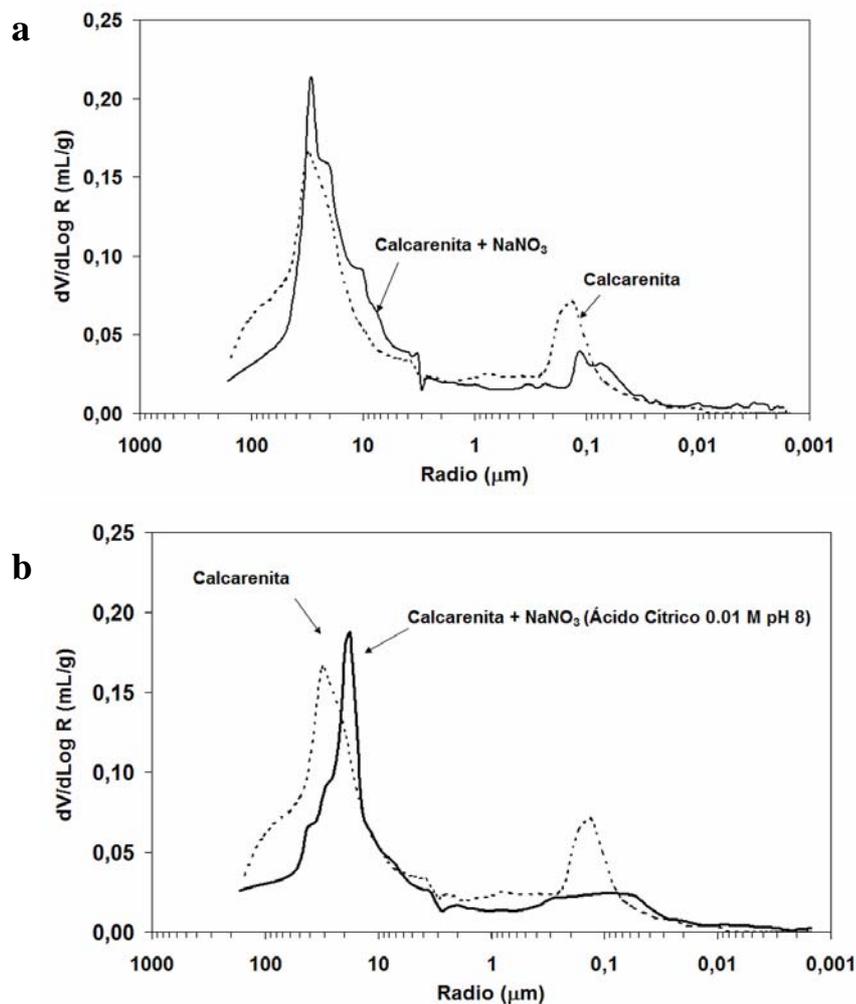
área efectiva para la evaporación de la solución. Este efecto potenciaría la promoción de la cristalización debida únicamente al sustrato natural (calcita, ver apartado 6.4.2).



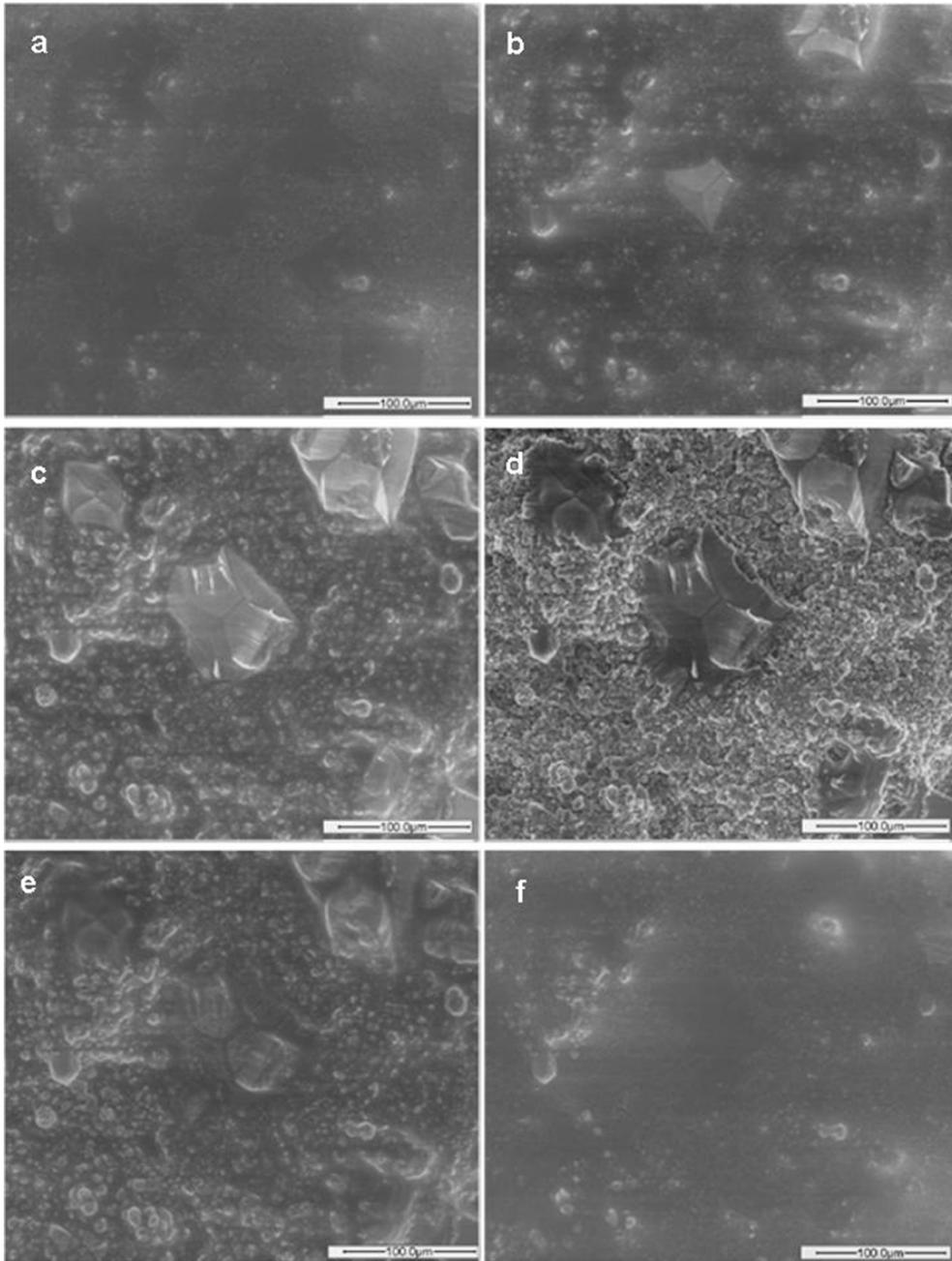
**Figura 6.11.** Imágenes de ESEM de cristales de NaNO<sub>3</sub> precipitados en probetas de calcarenita: a), b) cristales puros de NaNO<sub>3</sub> en el seno de la calcarenita; c), d) cristales subhédricos de nitratina precipitados en presencia de ácido cítrico (0.01 M pH 8); e), f) cristales de NaNO<sub>3</sub> precipitados en presencia de ATMP (0.01 M pH 8).

**Tabla 6.1.** Velocidad de evaporación de las soluciones salinas en los experimentos de cristalización en piedra.

Aditivo	Velocidad de evaporación (g/día)
-	7.70
HEDP	7.80
ATMP	7.30
CA	4.00
PBTC	6.50



**Figura 6.12.** Gráficos de MIP de las probetas de calcarenita: comparación de la distribución de tamaño de poros del material original y del material tras los ensayos de cristalización en piedra: a) solución saturada de nitrato sódico y b) solución saturada de nitrato sódico + 0.01 M CA (pH 8).



**Figura 6.13.** Secuencia de microfotografías de ESEM de la cristalización (a > c) y deliquescencia (d>f) de nitrato sódico en el seno de la Calcarenita de Santa Pudia. La cristalización tuvo lugar tras la reducción de la presión en la cámara del ESEM a ~ 5 Torr (5 °C). La secuencia completa dura 8 minutos.

Los análisis de porosimetría de inyección de mercurio confirmaron el bloqueo de los poros (tanto grandes como pequeños), tras la cristalización de nitrato sódico en presencia de ácido cítrico (Figura 6.12).

### 6.5.2. Ensayos microscópicos

Al igual que con las otras sales estudiadas, se llevaron a cabo ensayos de cristalización de  $\text{NaNO}_3$  in situ en la cámara del ESEM en el seno de trozos de calcarenita de Santa Pudia (Figura 6.13). Los experimentos se realizaron a una temperatura de  $5^\circ\text{C}$ . La cristalización de nitratina comenzó tras la reducción de la presión de vapor de agua en la cámara del microscopio hasta  $\sim 5$  Torr, lo que corresponde a una humedad relativa de  $\sim 75\%$ . La deliquescencia se observó a partir de presiones de vapor de agua en la cámara de  $\sim 5,3$  Torr. Estos valores no se vieron modificados en presencia del aditivo.

En el caso de la solución saturada sin aditivo (control), se observó la formación de grandes cristales subhédricos (Figura 6.14a). A escala microscópica, se observó como el crecimiento de sal ocasionaba algunos daños al sustrato, como se puede ver en la Figura 6.14b. En presencia de  $0,01\text{ M CA}$  (pH 8), se observó como la nitratina precipitaba como cristales euhédricos, con morfologías de equilibrio, donde la forma  $\{10\bar{1}2\}$  es predominante (Figura 6.14c). Estas morfologías son

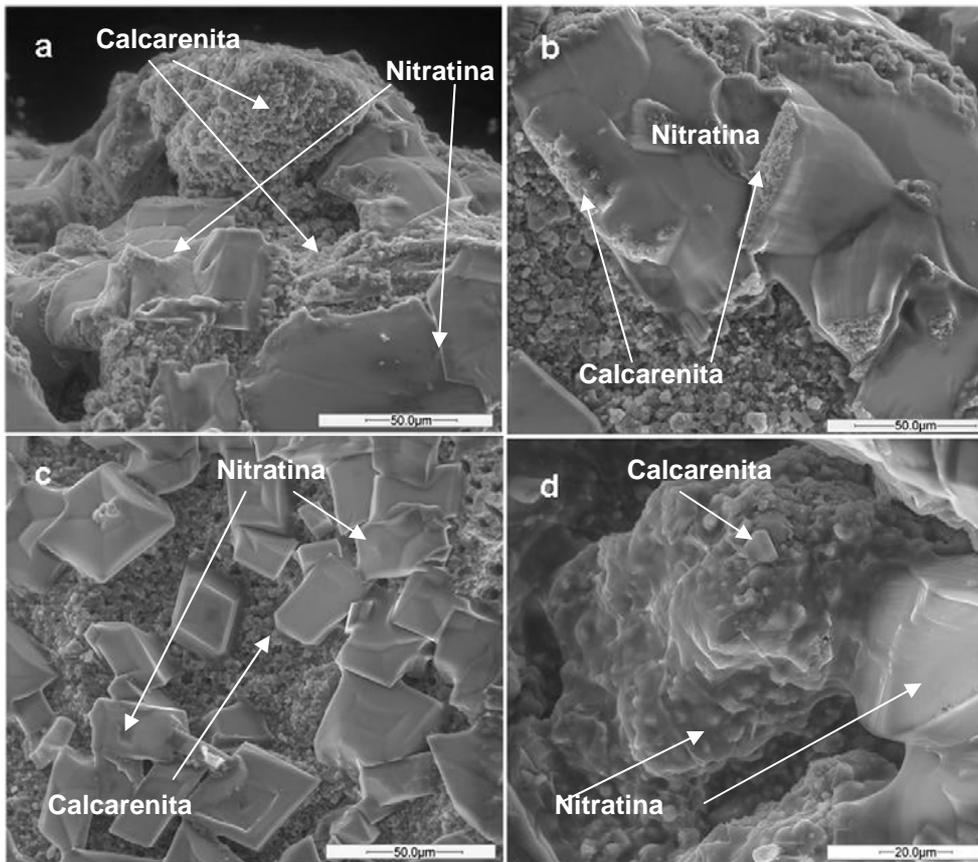
congruentes con la cristalización a baja sobresaturación, consecuencia del efecto promotor del aditivo anteriormente mencionado. Asimismo, se observó también la cristalización masiva de nitratina, formando un agregado amorfo o nanocristalino que rellenaba los poros más pequeños de la calcarenita (Figura 6.14d). Estos resultados están de acuerdo con los análisis de MIP (Figura 6.12b), en los que se observó como los poros de radio  $\sim 0,1\ \mu\text{m}$  eran rellenados por la sal precipitada en presencia de CA. Esta morfología es similar a la descrita para sales que alcanzan una elevada sobresaturación en solución (sulfato magnésico) o también en sales que precipitan a baja sobresaturación sobre un sustrato en presencia de aditivos orgánicos (sulfato sódico en presencia de DTPMP). Asimismo, Rodríguez-Navarro y Doehne (1999a) observaron esta morfología en sales que típicamente precipitan a baja sobresaturación, como es el caso del  $\text{NaCl}$ .

## 6.6. CONCLUSIONES

El crecimiento orientado de la nitratina sobre la calcita ( $(10\bar{1}2)_{\text{nitratina}} \parallel (10\bar{1}4)_{\text{calcita}}$ ,  $[010]_{\text{nitratina}} \parallel [010]_{\text{calcita}}$ ) podría explicar el daño limitado que causa el nitrato sódico cuando cristaliza en el seno de materiales calcáreos. Sin embargo, su posible efecto dañino en otro tipo de materiales (silíceos) hace necesaria la búsqueda de métodos que lo minimicen. Ninguno de los

aditivos seleccionados parece actuar como potente inhibidor de la cristalización del nitrato sódico. Sin embargo, algunos, en particular el ácido cítrico, actúan como promotores de la cristalización. Esto reduciría el daño al soporte poroso, ya que la cristalización tiene lugar a más baja sobresaturación y por tanto la presión de cristalización generada es reducida. Este efecto podría estar relacionado con el uso tradicional de los ácidos carboxílicos (en

particular el ácido acético) en cerámica para evitar el desarrollo de sales en la superficie de las piezas, puesto que este tratamiento promueve la cristalización dentro de los poros. De cualquier forma, serían necesarios ensayos adicionales de aplicación in situ y en el laboratorio, en distinto tipo de sustratos pétreos (silíceos) para comprobar la aplicabilidad de estos aditivos para reducir el daño debido a la cristalización de nitrato sódico.



**Figura 6.14.** Cristales de nitrato precipitados in situ en la cámara del ESEM a partir de gotas de solución saturada de  $\text{NaNO}_3$  en el seno de la calcarenita de Santa Pudia: (a),(b) solución control (sin aditivo); (c),(d) solución con una concentración de CA de 0.01 M y pH 8.



*Capítulo 7. DISOLUCIÓN DE  
CALCITA MEDIANTE SOLU-  
CIONES SALINAS: EFECTO DE  
ADITIVOS ORGÁNICOS*



## 7. DISOLUCIÓN DE CALCITA MEDIANTE SOLUCIONES SALINAS: EFECTO DE ADITIVOS ORGÁNICOS

### ABSTRACT

*Mineral dissolution is fundamental in a wide range of processes, both natural and anthropogenic. In particular, the chemical attack to concrete and calcareous stone due to contact with solutions is an important process that contributes to the overall weathering and decay of building materials, including the materials found in historic buildings. Alkaline and alkaline-earth cations, and in particular  $\text{Na}^+$  and  $\text{Mg}^{2+}$ , are major constituents of natural solutions, and are known to strongly influence both calcite growth and dissolution, being this mineral a major constituent of many common ornamental stones affected by salt weathering, such as limestones and marble. In this chapter, investigations on the dissolution of calcite in the presence of both  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Na}^+$  using batch reactor and in situ AFM experiments are presented. AFM experiments have been carried out in a fluid cell using calcite cleavage surfaces in contact with solutions of  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and  $\text{NaCl}$ . Although previous works have indicated that magnesium plays a role as an inhibitor of calcite dissolution, quantitative analyses of AFM observations, as well as solution analyses from batch reactor experiments using atomic absorption spectroscopy (AAS), show that in spite of the fact that  $\text{Mg}^{2+}$  inhibits etch pit spreading, it increases the density and depth of etch pits nucleated on calcite surfaces and subsequently the overall dissolution rate. Additionally, experiments were carried out in the presence of organic additives (HEDP, DTPMP and PBTC), to study the influence of such additives on calcite dissolution by saline solutions. In the case of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , the presence of additives led to the formation of an amorphous layer (possibly Ca-phosphonate) that may eventually protect calcite against dissolution, as it is indicated by the results of bulk experiments, which show a reduction in the amount of  $\text{Ca}^{2+}$  in solution compared with the dissolution experiments carried out in the absence of additives. However, when  $\text{MgSO}_4$  was present, this layer was not observed, but it was observed a clear reduction in the spreading of the etch pits, and also a reduction in the overall dissolution rate (batch experiments). Therefore, the use of such additives may help to protect stone against dissolution by saline solutions. These results also show that in addition to physical/mechanical effects (i.e. crystallization pressure) chemical weathering strongly contributes to salt damage of carbonate stones.*

## 7.1. INTRODUCCIÓN

Aunque hasta ahora los principales fenómenos descritos por los que una sal puede provocar el deterioro de un material pétreo han sido de tipo físico, el deterioro químico causado por la disolución de los minerales que constituyen una roca debido al contacto con soluciones salinas, es un fenómeno de gran importancia que contribuye en gran medida al proceso total de disgregación debido a la acción de sales. En concreto, el proceso de disolución de la calcita (principal mineral constituyente, como ya hemos visto, de la calcarenita de Santa Pudia objeto de estudio) juega un papel fundamental en un amplio rango de ambientes, tanto naturales -disgregación de rocas carbonatadas (Sturchio et al, 2001; Smith et al, 2000) - como antropogénicos - posible reacción con desechos nucleares (El-Korashy, 2003) y liberación de metales pesados en aguas naturales y de desechos (El-Korashy, 2003; García-Sánchez y Álvarez-Ayuso, 2002). Por tanto, la investigación de las interacciones calcita-soluciones es de un enorme interés en muchos campos, no sólo en el de la conservación del patrimonio construido.

En el pasado, la investigación de las reacciones entre minerales y agua se llevaban a cabo mediante experimentos desarrollados en reactores continuos o de flujo pistón. Tras estos experimentos, técnicas tales como microscopía de fuerza atómica, mi-

croscopía electrónica de barrido, fotoespectroscopía de rayos X y espectroscopía de electrones Auger se usaban para analizar las superficies minerales tras las reacciones (Luttge et al, 2003). Las velocidades así obtenidas eran una media de las de distintas superficies y, por lo tanto, poco representativas. Esto ha motivado que los estudios de los procesos de disolución mineral deban incluir la escala atómica para ser representativos (Luttge et al, 2003). Ello se consigue gracias al uso de técnicas *in situ* como AFM que permiten la observación de las superficies minerales bajo fluidos a elevada magnificación y en tiempo real, facilitando por tanto un análisis más preciso de las interacciones agua-mineral (Putnis et al, 1995; Hall y Cullen, 1995; Jordan y Rammensee, 1997; Shiraki et al, 2000; Shtukenberg et al, 2005).

Existe una voluminosa literatura sobre la disolución de la calcita. Se sabe que se ve afectada drásticamente por la presencia de sustancias extrañas, tanto orgánicas como inorgánicas (Barwise et al, 1990; Kanellopoulou y Koutsoukos, 2003). El agua en contacto con los minerales lleva a menudo importantes cantidades de solutos. Por ejemplo, la concentración de sales en las aguas que circulan por el interior del sistema poroso de las rocas sedimentarias puede variar aproximadamente en cinco órdenes de magnitud (Hanor, 1994): desde aguas meteóricas diluidas hasta aguas con más de 600 g/l de sales disueltas (Gledhill y Morse, 2006a y b). Además, tales

concentraciones pueden cambiar debido a fenómenos de mezcla, evaporación y condensación. Los principales constituyentes de dichas soluciones acuosas naturales son cationes alcalinos y alcalinotérreos (Morel, 1983). Entre ellos, el  $Mg^{2+}$ , uno de los principales iones que aparecen en el agua de mar y en aguas subterráneas, tiene una influencia importante en la disolución de la calcita (Arvidson et al, 2006). Varios trabajos han destacado el papel del  $Mg^{2+}$  como inhibidor de la disolución de la calcita (Sjörberg, 1978; Compton y Brown, 1994; Sabbides y Koutsoukos, 1995; Akattan et al, 2002; Arvidson et al, 2006). Sin embargo, pocos trabajos han estudiado la influencia del  $Mg^{2+}$  en la disolución de la calcita a fuerzas iónicas elevadas, condiciones que prevalecen en salmueras y aguas que circulan por el interior de los poros de rocas sedimentarias (Gledhill y Morse, 2006a), así como en materiales pétreos afectados por fenómenos de alteración por sales caso de la calcarenita del Monasterio de San Jerónimo aquí estudiado.

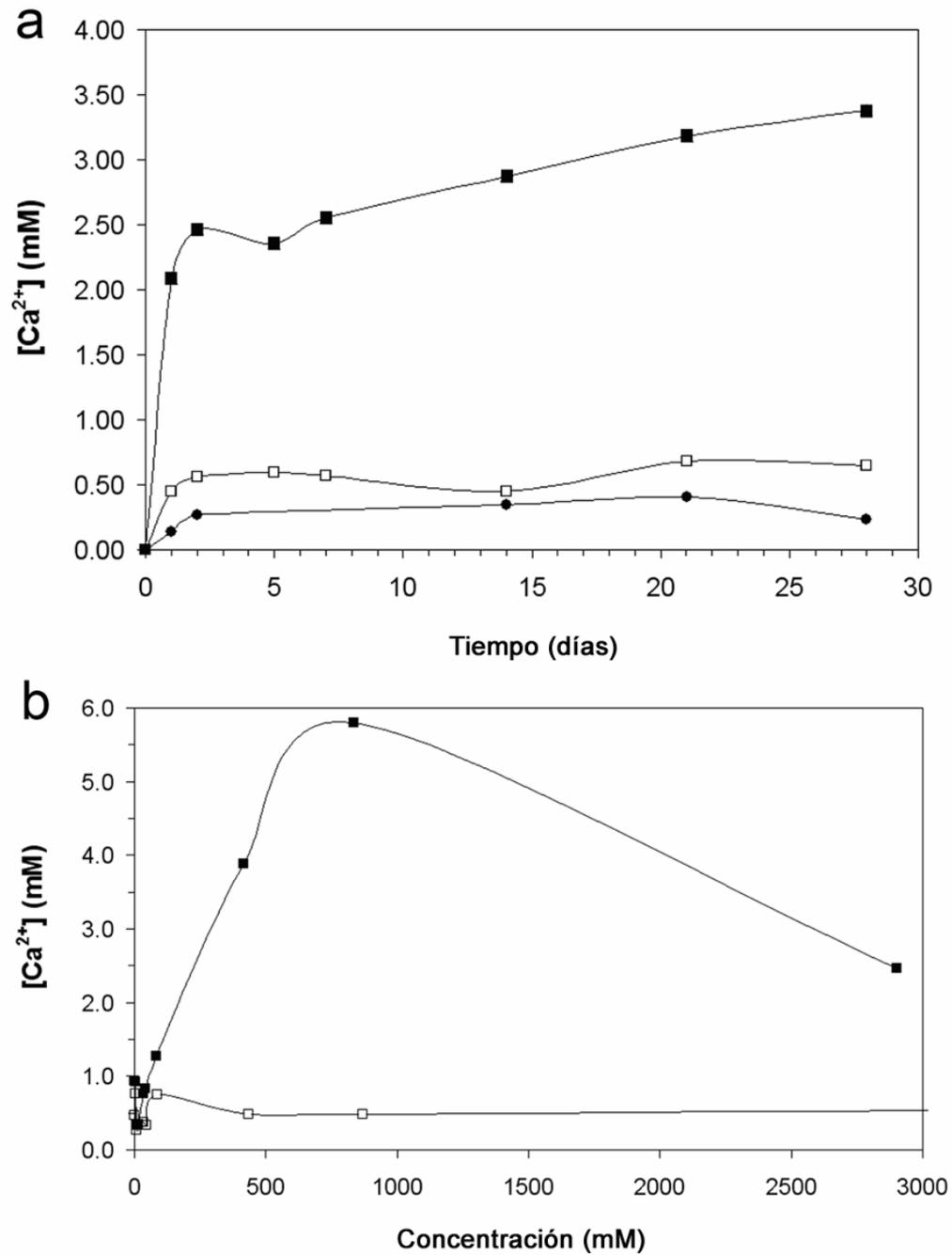
En este capítulo, se combinan experimentos macroscópicos (disolución en reactores discontinuos) con el uso de técnicas microscópicas (AFM *in situ*) para estudiar la disolución de la calcita en soluciones acuosas con un amplio rango de concentraciones del ión  $Mg^{2+}$ ; asimismo, se compara el efecto de dicho catión con el del catión  $Na^+$ , en presencia de distintos tipos de aniones (sulfato, cloruro), como pri-

mer paso para entender el mecanismo de disolución química de la calcita en presencia de soluciones salinas. Posteriormente, y utilizando el mismo tipo de técnicas, se estudia el efecto de ciertos aditivos orgánicos (utilizados en capítulos anteriores como inhibidores de la cristalización de sales) en la interacción solución salina-calcita.

## 7.2. DISOLUCIÓN MEDIANTE SOLUCIONES SALINAS: EFECTO DEL IÓN $Mg^{2+}$

### 7.2.1. Reactores discontinuos

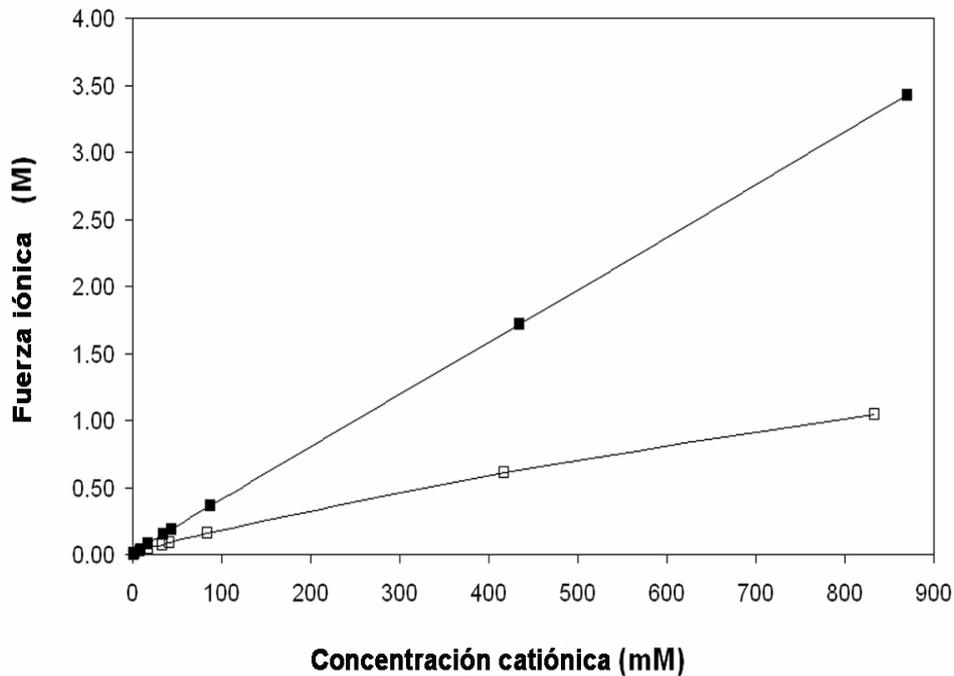
En el caso de la disolución de calcita en presencia de soluciones salinas saturadas, la concentración de  $Ca^{2+}$  no fue medida de forma continua y, por lo tanto, no se pudieron determinar de forma absoluta los valores mínimos y máximos. De cualquier manera, el incremento principal en la concentración de  $Ca^{2+}$  fue observado en los primeros dos días de los experimentos (Fig. 7.1a). Después del segundo día, el contenido de cálcico aumentó lentamente, o permaneció prácticamente constante. La velocidad de disolución de la calcita, calculada a partir de la pendiente inicial de la curva de  $[Ca^{2+}]$  frente al tiempo (Fig. 7.1a), fue  $6.2 \cdot 10^{-5}$ ,  $1.3 \cdot 10^{-5}$  y  $0.4 \cdot 10^{-5}$  moles/cm<sup>2</sup>s para  $MgSO_4$ ,  $Na_2SO_4$  y agua, respectivamente. Por otra parte, la cantidad de calcio en solución aumentó con la concentración de  $MgSO_4$ , mientras que permaneció prácticamente cons-



**Figura 7.1.** Experimentos de disolución de calcita en reactores discontinuos: a) [Ca<sup>2+</sup>] frente al tiempo en agua y soluciones saturadas de sulfato magnésico y sulfato sódico; b) evolución de la concentración de [Ca<sup>2+</sup>] en solución con la concentración de sulfato magnésico y sulfato sódico. ■ = sulfato magnésico; □ = sulfato sódico; ● = agua.

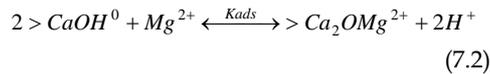
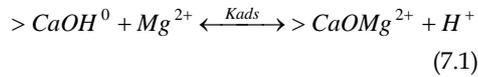
constante en el caso del  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Fig. 7.1b). El aumento en la velocidad de disolución de minerales en presencia de sales es un fenómeno conocido desde principios del siglo XX (Dove et al, 2005). Tal fenómeno se ha denominado “efecto salino”: la presencia de especies catiónicas aumenta la tasa de disolución mineral. Este efecto ha sido principalmente descrito para el caso del cuarzo (Dove y Crerar, 1990), y se han propuesto varias explicaciones, tales como el aumento de la fuerza iónica y la interacción de las superficies minerales con las especies catiónicas (Dove et al, 2005). La fuerza iónica de las soluciones de sulfato sódico y magnésico calculada usando el programa PHREECQ (Parkhurst y Apello, 1999) es muy parecida a las concentra-

ciones de trabajo, aunque en el caso del sulfato sódico la fuerza iónica es mayor en el caso de la solución saturada (Figura 7.2). Por lo tanto, un aumento en la fuerza iónica (comparada con la del agua) no parece explicar el considerable incremento en la velocidad de disolución observado en el caso del  $\text{MgSO}_4$ . La explicación más plausible surge de la interacción entre los iones  $\text{Mg}^{2+}$  y las superficies de la calcita. Tal interacción puede ser explicada utilizando el modelo de complejación superficial propuesto por Van Cappellen et al (1993). Los autores han mostrado que tal aproximación proporciona un modelo sistemático que puede ser aplicable para explicar como tiene lugar la disolución de carbonatos. Se basa en la asunción

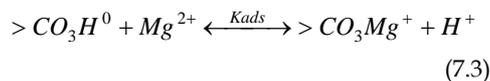


**Figura 7.2.** Fuerza iónica de las soluciones de sulfato sódico (□) y magnésico (■) en función de la concentración de  $\text{Mg}^{2+}$  o  $\text{Na}^+$ .

de que el agua y las especies disueltas (por ejemplo cationes) forman enlaces químicos con los iones de la estructura expuestos a la solución. La superficie de la calcita está formada por dos tipos de sitios:  $<CaOH^0$  y  $>CO_3H^0$ , que tienen propiedades de coordinación similares a las que presentan en solución (Pokrovsky y Schott, 2002). Por lo tanto, las interacciones entre componentes en solución y las superficies de la calcita son reacciones de coordinación en superficie (Furrer y Stumm, 1986; Van Cappellen et al, 1993). La distribución relativa de las diferentes especies está controlada por el pH. Los cationes divalentes disueltos se adsorben específicamente en la interfase mineral-solución acuosa mediante intercambio de los  $H^+$  en los sitios  $>CaOH^0$ , formando complejos en superficie tanto mono como bidentados (Furrer y Stumm, 1986):

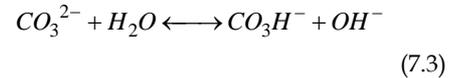


De cualquier forma, a pH ligeramente alcalino ( $\sim 8.5$ ), la concentración de sitios  $>CaOH_2^+$  es varios órdenes de magnitud mayor que la de sitios  $>CaOH^0$ , por lo que la reacción



sería más probable que las reacciones (7.1) y (7.2). Según esta reacción, la

adsorción de  $Mg^{2+}$  favorece la disolución de la calcita a través de la liberación de un protón. Esto explica el limitado incremento del pH observado en el caso de la solución saturada de  $MgSO_4$  (Tabla 7.1), un efecto que no se observó en el caso de la solución saturada de  $Na_2SO_4$ . En este último caso se observó un incremento continuo en el pH (Tabla 7.1). Ello podría deberse a la protonación y subsecuente separación de la superficie de la calcita de los  $>CO_3^-$  adyacentes a un sitio  $>CaOH_2^+$ . (Van Cappellen et al, 1993; Shikari et al, 2000). El ión carbonato (base fuerte), en solución, participan en la reacción



en la que se liberan  $OH^-$ , lo que aumenta el pH de la disolución.

El modelo de adsorción antes descrito sería también aplicable al caso del  $Na^+$ ; sin embargo, teniendo en cuenta consideraciones electrostáticas, los cationes monovalentes deberían adsorberse de manera menos fuerte que los divalentes, y su adsorción sólo sería importante cuando estuvieran presentes en concentraciones muy altas, como se ha descrito en el caso de la adsorción de cationes en las caras de la dolomita (Brady et al, 1999). Por lo tanto, es esperable que la afinidad del  $Na^+$  por las superficies de la calcita sea más baja que la del  $Mg^{2+}$  y, como resultado, el  $Na^+$  aumenta la disolución de la calcita en menor medida (Fig. 7.1a).

**Tabla 7.1.** pH, alcalinidad (Alt), concentración total de calcio ( $\text{Ca}^{2+}_{\text{T(aq)}}$ ), magnesio ( $\text{Mg}^{2+}_{\text{T(aq)}}$ ), sodio ( $\text{Na}^{+}_{\text{T(aq)}}$ ) y sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) y concentración calculada (usando PHREEQC) de  $\text{MgCO}_3$  y  $\text{NaCO}_3^-$  en los experimentos de disolución discontinuos de calcita en contacto con soluciones salinas saturadas.

<i>t</i> (días)	pH	Std	Alt (mM)	Std	Mg (M)	Std	$\text{Ca}^{2+}$ (mM)	Std	$\text{SO}_4^{2-}$ (M)	Std	$\text{MgCO}_3$ (mM)
Disolución mediante soluciones saturadas de $\text{MgSO}_4$											
0	6.83	0.17	0.00	0.00	2.90	0.00	0.00	0.00	2.84	1.73	0.00
1	7.28	0.15	2.87	0.27	2.75	0.73	2.09	0.05	1.46	0.05	0.11
2	7.62	0.16	2.73	0.62	2.64	0.24	2.46	0.23	1.90	0.53	0.20
5	7.36	0.06	3.84	1.04	2.47	0.14	2.36	0.10	1.71	0.02	0.16
7	7.35	0.18	3.65	0.22	2.41	0.13	2.55	0.15	2.43	0.26	0.12
14	7.28	0.07	4.81	0.55	2.37	0.02	2.88	0.09	2.53	0.26	0.12
21	7.32	0.08	5.70	0.66	2.31	0.06	3.18	0.16	2.02	0.03	0.18
28	8.16	0.02	3.92	0.38	2.43	0.04	3.38	0.31	2.27	0.16	0.72
<i>t</i> (días)	pH	Std	Alt (mM)	Std	Na (M)	Std	$\text{Ca}^{2+}$ (mM)	Std	$\text{SO}_4^{2-}$ (M)	Std	$\text{NaCO}_3^-$ (mM)
Disolución mediante soluciones saturadas de $\text{Na}_2\text{SO}_4$											
0	6.71		0.00	0.00	2.93	0.00	0.00	0.00	1.80	0.15	0.00
1	9.36	0.64	1.22	0.24	2.92	0.05	0.45	0.08	1.66	0.16	0.58
2	9.67	0.10	1.36	0.13	2.93	0.09	0.56	0.03	1.66	0.10	0.81
5	9.26	0.17	1.23	0.36	3.06	0.12	0.59	0.02	2.12	0.09	0.69
7	9.62	0.09	1.53	0.07	3.03	0.08	0.57	0.03	2.00	0.09	0.84
14	9.82	0.09	1.18	0.14	3.01	0.08	0.45	0.39	2.06	0.10	0.71
21	9.80	0.20	1.36	0.13	2.96	0.07	0.68	0.01	2.05	0.03	0.81
28	9.81	0.08	1.18	0.06	2.56	0.35	0.65	0.03	2.09	0.04	0.67

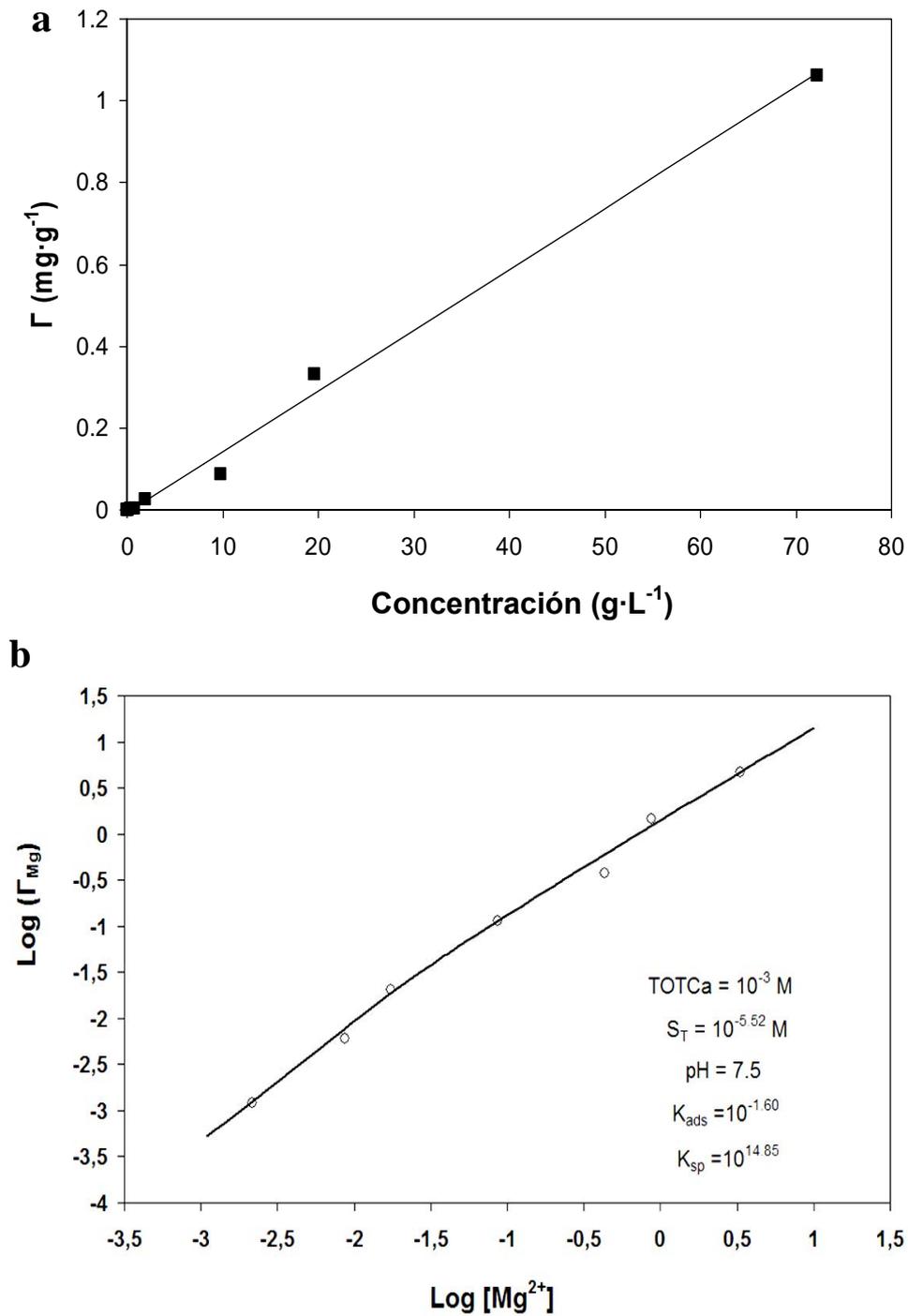


Figura 7.3. Isothermas de adsorción de Mg<sup>2+</sup> sobre calcita: a) modelo de Langmuir (ecuación (7.5)); b) modelo de adsorción-precipitación (ecuación (7.6)).

Los datos experimentales de variación de  $[Mg^{2+}]$  en solución (tras 48 h en contacto con calcita) con la concentración inicial se ajustaron a dos tipos de isoterma: (i) isoterma tipo Langmuir e (ii) isoterma de adsorción y precipitación superficial. La isoterma de Langmuir considera que sólo intervienen fuerzas entre adsorbato y sustrato, y que la adsorción tiene lugar en una monocapa (Giles et al, 1974a). Está representada por la ecuación

$$\frac{y}{y_m} = \frac{K \cdot C_A}{1 + K \cdot C_A} \quad (7.5)$$

donde

$y$  = cantidad de soluto adsorbida,

$y_m$  = cantidad de soluto adsorbida en el equilibrio,

$C_A$  = concentración de soluto en la solución,

$K$  = constante.

Cuando se ajustaron los datos experimentales a este tipo de ecuación, la isoterma obtenida (Fig. 7.3a) es de tipo C de acuerdo con la clasificación propuesta por Giles et al (1974a, 1974b). Este tipo de isoterma corresponde a una situación en la cual el número de sitios disponibles para la adsorción de cationes permanece constante durante el proceso de adsorción. Esto solo es posible si la superficie de adsorción se expande cuando los cationes se adsorben.

Una vez que los cationes se adsorben, se hace accesible (se crea) una superficie nueva para la adsorción de más cationes. Como se mostró antes, la liberación de protones durante la adsorción de  $Mg^{2+}$  promueve la diso-

lución de calcita y, como consecuencia, quedan expuestas a la solución nuevas superficies de calcita para la adsorción de  $Mg^{2+}$ . Por lo tanto, este tipo de isoterma proporciona una evidencia importante que apoya el modelo propuesto anteriormente, es decir, que la adsorción de  $Mg^{2+}$  en los sitios de superficie potencia la disolución de calcita.

Sin embargo, se ha considerado también la posible precipitación de una fase con cierto contenido en  $Mg^{2+}$ . Para ello se ajustaron los datos experimentales de adsorción de  $Mg^{2+}$  al modelo propuesto por Farley et al (1985). Éste, si bien se formuló para la adsorción de cationes en óxidos metálicos, ha sido empleado satisfactoriamente por Comans y Middelburg (1987) para modelizar la adsorción de metales (trazas) en calcita. Dicho modelo considera que cuando se adsorbe un catión en la superficie de un carbonato, se forma una segunda superficie carbonatada que permite más transferencia a la fase sólida tanto del catión que se adsorbe como de los cationes del material sorbente. La formación de fases que precipitan sobre la superficie de calcita viene representada por la ecuación

$$\Gamma_M = \frac{(B-1) \cdot [M^{2+}] \left\{ \frac{S_T}{TOTCa \left( 1 - \frac{[M^{2+}]}{[M^{2+}]_s} \right)} + \frac{1}{B-1} + \frac{[M^{2+}]}{[M^{2+}]_s} \right\}}{([M^{2+}]_s - [M^{2+}]) \left\{ 1 + (B-1) \frac{[M^{2+}]}{[M^{2+}]_s} \right\}} - \frac{[Ca^{2+}]_s [M^{2+}]}{TOTCa \cdot [M^{2+}]}$$

(7.6)

donde

$$B = K_{\text{ads}} \cdot K_{\text{spM}};$$

$$[M^{2+}]_s = K_{\text{spM}} \cdot [H^+] / [HCO_3^-] = K_{\text{spM}} \cdot [H^+]^2 / K_1 K_H P_{CO_2};$$

$$[Ca^{2+}]_s = K_{\text{spCa}} \cdot [H^+] / [HCO_3^-] = K_{\text{spCa}} \cdot [H^+]^2 / K_1 K_H P_{CO_2}$$

$\Gamma_M$  = moles de  $M^{2+}$  adsorbidos por mol de calcio,

$S_T$  = total de sitios activos en la superficie de la calcita,

$K_{\text{ads}}$  = constante de equilibrio para la reacción,

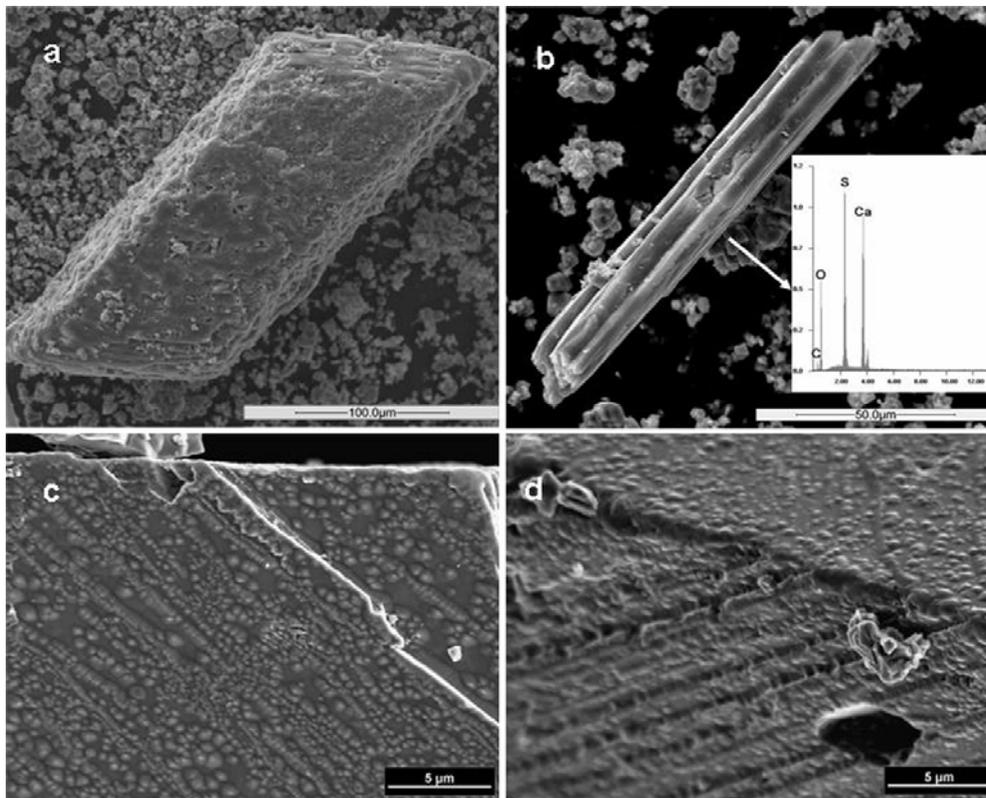
$K_{\text{spM}}$  = producto de solubilidad del metal adsorbido,

$K_1$  = constante de acidez del sistema carbonato,

$K_H$  = constante de la ley de Henry del sistema carbonato,

$P_{CO_2}$  = presión parcial de  $CO_2$ ,

Además de la adsorción en monocapa (al igual que el modelo de Langmuir), este modelo contempla la formación de una fase en superficie con una composición que se describe como una solución sólida que tiene como miembros finales el carbonato cálcico (sorbente) y un precipitado puro de carbonato del catión que se



**Figura 7.4.** (a), (b) Sulfato cálcico precipitado en las soluciones de  $MgSO_4$  en contacto con calcita (28 días); (c),(d) Precipitados en la superficie de los granos de calcita, orientados según la dirección [010], paralela a los escalones de crecimiento.

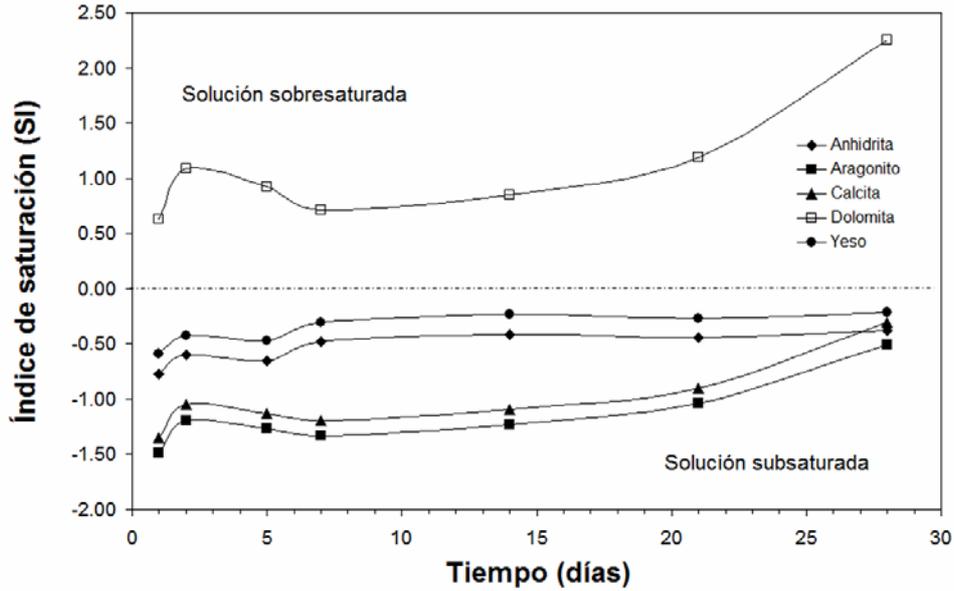


Figura 7.5. Variación del índice de sobresaturación (SI) calculado usando PHREEQC de distintas fases posibles en la solución saturada de sulfato magnésico en contacto con granos de calcita.

adsorbe. En este caso, como veremos más adelante, los miembros finales serían calcita y dolomita (aunque los términos finales no son isoestructurales, por lo que no sería una serie isomórfica), siendo la solución sólida formada una calcita magnesiana ( $\text{Ca}_x\text{Mg}_{(1-x)}\text{CO}_3$ ). Si se selecciona magnesita ( $\text{MgCO}_3$ ) como miembro final de la solución, se presentan varios problemas ya que su energía libre de Gibbs de formación no ha sido determinada inequívocamente y los modelos fallan en la predicción de dos huecos de miscibilidad y la existencia de una fase estable con una composición intermedia (dolomita) (Busenberg y Plummer, 1989). Como se observa en la Figura 7.3b, la curva definida por dicha ecuación se ajusta bastante bien

a los datos experimentales con un valor de  $K_{\text{ads}}$  y  $K_{\text{sp}}$  de  $10^{-1.60}$  y  $10^{14.85}$ , respectivamente. Por lo tanto, no se puede descartar un proceso de adsorción que incluya la precipitación de una nueva fase.

Los estudios mediante SEM/EDX de los granos de calcita tras el contacto con solución saturada de sulfato magnésico, revelaron la formación de sulfato cálcico (posiblemente yeso) y una fase desconocida, que precipita sobre los granos de calcita, orientándose de forma paralela a los escalones de crecimiento (dirección  $[0\bar{1}0]$ ) (Figura 7.4). El limitado espesor de esta fase hizo imposible determinar su composición mediante EDX.

A partir de los datos presentados en la Tabla 7.1, se calculó el índice de

saturación (SI) con respecto a las distintas fases posibles en el sistema utilizando PHREEQC (Figura 7.5). A pesar de que mediante SEM/EDX se observó la precipitación de yeso, el índice de saturación para esta fase determinado a partir de las concentraciones de las distintas especies en solución resultó siempre ligeramente inferior a 0. La precipitación de esta fase podría tener lugar a  $t < 1$  día, inmediatamente después de la liberación de calcio debido a la disolución de la calcita, por lo que al retirar  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  de la solución, estos no se contabilizaron en el análisis, de tal manera que el cálculo del índice de saturación da sistemáticamente valores negativos. La brusca retirada de  $\text{SO}_4^{2-}$  de la solución está de acuerdo con la bajada en la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  detectada el primer día (Tabla 7.1). Asimismo, las morfologías de equilibrio observadas en los cristales de yeso son congruentes con una precipitación a baja sobresaturación, lo que está de acuerdo con los valores (bajos) de SI calculados. La única fase con respecto a la cual la solución está sobresaturada, según estos cálculos, es la dolomita, aunque su precipitación no es probable por motivos cinéticos (Gamsjäger et al, 2000).

Sin embargo, PHREEQC tiene la limitación de que en el cálculo de sobresaturaciones considera únicamente fases puras, no soluciones sólidas. La sobresaturación con respecto a la solución sólida  $\text{CaCO}_3\text{-Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{CO}_3$  fue calculada a partir de los valores de

actividad de las especies  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  determinados mediante PHREEQC y utilizando las siguientes ecuaciones:

$$SI = \text{Log}(\Omega) = \frac{IAP}{K_{\text{calc\_mag}}} \quad (7.7)$$

$$IAP = (a_{\text{Ca}^{2+}})^{X_{\text{Ca}}} \cdot (a_{\text{Mg}^{2+}})^{X_{\text{Mg}}} \cdot (a_{\text{CO}_3^{2-}}) \quad (7.8)$$

$$\left(\frac{\text{Mg}}{\text{Ca}}\right)_{\text{solución}} = \frac{a_{\text{Mg}^{2+}}}{a_{\text{Ca}^{2+}}} \quad (7.9)$$

$$\left(\frac{\text{Mg}}{\text{Ca}}\right)_{\text{sólido}} = D \cdot \left(\frac{\text{Mg}}{\text{Ca}}\right)_{\text{solución}} \quad (7.10)$$

$$X_{\text{Mg}} = \frac{1}{1 + \left(\frac{\text{Mg}}{\text{Ca}}\right)_{\text{sólido}}} \quad (7.11)$$

$$\begin{aligned} \text{Ln}(K_{\text{calc\_mag}}) &= \frac{X_{\text{Mg}} \cdot (1 - X_{\text{Mg}})}{RT} \\ &\cdot (A_o + A_1 \cdot (2 \cdot X_{\text{Mg}} - 1)) + \\ &+ (1 - X_{\text{Mg}}) \cdot \text{Ln}(K_{\text{calcita}} \cdot (1 - X_{\text{Mg}})) + \\ &+ X_{\text{Mg}} \cdot \text{Ln}(K_{\text{dolomita}} \cdot X_{\text{Mg}}) \end{aligned} \quad (7.12)$$

donde

SI es el índice de saturación;

$\Omega$  es la sobresaturación;

IAP es el producto de actividades iónicas;

$K_{\text{calc\_mag}}$  es la constante de equilibrio propuesta por Busenberg y Plummer (1989);

$a_{\text{Ca}^{2+}}$  es la actividad de  $\text{Ca}^{2+}$ ;

$a_{\text{Mg}^{2+}}$  es la actividad de  $\text{Mg}^{2+}$ ;

**Tabla 7.2.** Valores de los distintos parámetros utilizados en las ecuaciones (7.7) a (7.12) para el cálculo de la sobresaturación con respecto a la calcita magnesiana en las soluciones saturadas de sulfato magnésico en contacto con calcita a distintos tiempos.

t (días)	$a_{Ca^{2+}}$	$a_{Mg^{2+}}$	$a_{CO_3^{2-}}$	$[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]_{solución}$	$[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]_{sólido}$	$(X_{Mg})_{sólido}$
1	0.0005495	0.862	2.706E-07	1569	0.25	0.20
2	0.0004123	0.4714	7.176E-07	1143	0.18	0.15
5	0.0004062	0.4571	0.000000605	1125	0.18	0.15
7	0.0002413	0.2202	8.855E-07	913	0.15	0.13
14	0.0002518	0.198	0.000001078	786	0.13	0.11
21	0.0003723	0.27	0.000001123	725	0.12	0.10
28	0.00036	0.2541	0.000003957	706	0.11	0.10

t (días)	$(X_{Ca})_{solución}$	$(X_{Mg})_{solución}$	$Ln(K)_{calcita\ magnesiana}$	$IAP_{calcita\ magnesiana}$	$SI_{calcita\ magnesiana}$
1	0.0006	0.9994	-16.51	2.32E-07	1.23
2	0.0009	0.9991	-17.08	3.36E-07	2.17
5	0.0009	0.9991	-17.10	2.75E-07	2.00
7	0.0011	0.9989	-17.45	1.94E-07	1.99
14	0.0013	0.9987	-17.67	2.12E-07	2.30
21	0.0014	0.9986	-17.79	3.00E-07	2.77
28	0.0014	0.9986	-17.83	9.96E-07	4.01

$a_{\text{CO}_3^{2-}}$  es la actividad de  $\text{CO}_3^{2-}$ ;

$X_{\text{Ca}}$  es la fracción molar de  $\text{Ca}^{2+}$  en solución;

$X_{\text{Mg}}$  es la fracción molar de  $\text{Mg}^{2+}$  en solución;

$D$  es el coeficiente de distribución del  $\text{Mg}^{2+}$  entre la solución y el sólido;

$R$  es la constante de los gases;

$T$  es la temperatura;

$A_0$  es una constante ( $6.29 \text{ kJ mol}^{-1}$ , según Busenberg y Plummer -1989-);

$A_1$  es una constante ( $1.77 \text{ kJ mol}^{-1}$ , según Busenberg y Plummer -1989-);

$K_{\text{calcita}}$  es el producto de solubilidad de la calcita y

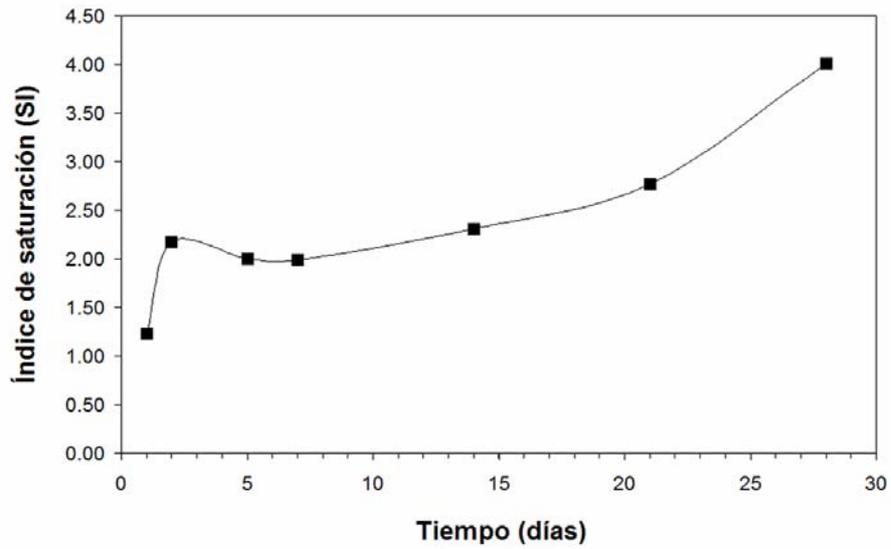
$K_{\text{dolomita}}$  es el producto de solubilidad de la dolomita.

Mucci y Morse (1984) sugirieron que la composición de las calcitas magnesianas no depende de la sobresaturación o de la velocidad de precipitación, sino de la relación  $([\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}])_{\text{solución}}$ . Estos autores proponen que, para valores de  $([\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}])_{\text{solución}} > 7.5$ , la solución sólida presenta el clásico comportamiento termodinámico con un valor constante de coeficiente de distribución de  $\text{Mg}^{2+}$  entre la solución y el sólido. Sin embargo, Oomori et al (1987) indicaron que, a valores muy altos de concentración de  $\text{Mg}^{2+}$ , los valores del coeficiente de distribución convergen hasta un valor aproximadamente constante de 0.00016. Por lo tanto, este fue el valor considerado para los cálculos del índice de saturación. Además, como se verá más adelante, este valor da lugar a una fracción de  $\text{Mg}^{2+}$  en el sólido bastante

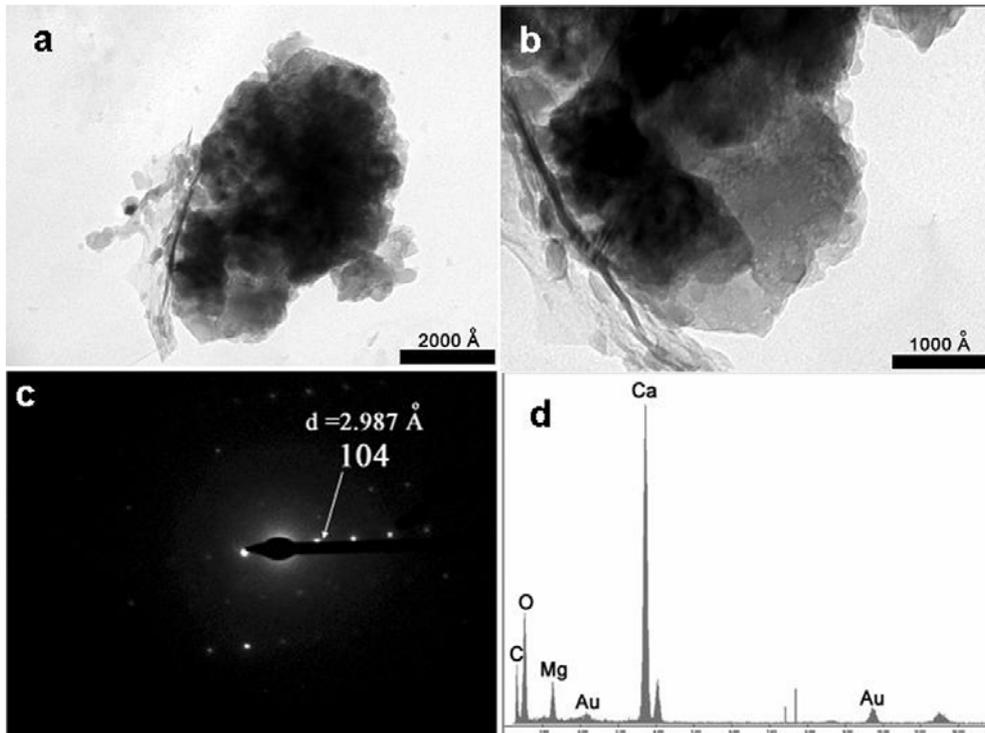
similar a la determinada mediante TEM/EDX. Los cálculos se resumen en la Tabla 7.2. La Figura 7.6 muestra la sobresaturación calculada con respecto a esta fase. Como se observa, en todo momento la solución está sobresaturada con respecto a la calcita magnesia, lo cual indica que es posible la precipitación de esta fase.

En el caso del sulfato sódico, no se alcanzó la sobresaturación con respecto a ninguna fase. Tampoco el estudio de la calcita tras los experimentos mediante SEM/EDX y TEM/EDX mostró la precipitación de nuevas fases.

La incorporación de  $\text{Mg}^{2+}$  a los cristales y/o la posible precipitación de nuevas fases (calcita magnesia) se estudió también utilizando TEM. Se detectó cierta cantidad de  $\text{Mg}^{2+}$  en los granos de calcita mediante microanálisis EDX (Figura 7.7). En la Figura 7.7 la composición media determinada según esta técnica fue del  $9.6 \pm 3.7 \%$  en peso de  $\text{Mg}^{2+}$  y el espaciado del plano  $(10\bar{1}4)$ , calculado a partir de las imágenes de difracción de electrones (SAED), fue de  $2.987 \text{ \AA}$  (calcita pura:  $3.035 \text{ \AA}$ ). Se sabe que para la solución sólida  $\text{CaCO}_3\text{-Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{CO}_3$  el espaciado de este plano varía de forma lineal con el contenido en magnesio (Goldsmith y Graf, 1958). Según la relación propuesta por estos autores, este espaciado corresponde a una composición en  $\text{Mg}^{2+}$  del 7.2% en peso, valor bastante próximo al determinado experimentalmente usando TEM/EDX. Estos resultados parecen apoyar la hipótesis anteriormente



**Figura 7.6.** Variación del índice de saturación (SI) de la calcita magnesiana en la solución saturada de sulfato magnésico en contacto con granos de calcita.



**Figura 7.7.** (a) Imagen de TEM de un grano de calcita tras 28 días de contacto con solución saturada de  $MgSO_4$ . (b) Detalle de (a). (c) Difracción de electrones (SAED) de la zona mostrada en (b). (d) Microanálisis EDX de la zona mostrada en (b).

expuesta sobre la incorporación de  $Mg^{2+}$  y/o precipitación de una fase micro/nanocrystalina con cierto contenido en  $Mg^{2+}$  (calcita magnésiana). También en el caso del sulfato sódico se detectó la incorporación de  $Na^+$  en los cristales de calcita mediante TEM/EDX, pero en menor proporción.

Al mismo tiempo, y para mantener las condiciones de subsaturación respecto a la calcita que permitan su disolución, es necesario considerar la especiación de la fase acuosa. Mientras que los iones  $Mg^{2+}$  y  $Na^+$  en solución acuosa pueden formar pares iónicos con el ión carbonato liberado en el proceso de disolución, el anión sulfato puede formar pares iónicos con el  $Ca^{2+}$  liberado. Cuantos más pares se formen, menos  $Ca^{2+}$  y  $CO_3^{2-}$  quedarán libres en solución y, por lo tanto, más baja será la saturación del sistema con respecto a la calcita, provocando una más intensa disolución de ésta. En el caso de la disolución de calcita en soluciones de  $MgSO_4$ , el par menos soluble de los cuatro posibles ( $MgSO_4^0$ ,  $CaSO_4^0$ ,  $MgCO_3^0$  y  $CaCO_3^0$ ) es  $CaSO_4^0$  ( $\log K_{CaSO_4^0} = 2.30$ ;  $\log K_{MgSO_4^0} = 2.37$ ;  $\log K_{MgCO_3^0} = 2.98$ ;  $\log K_{CaCO_3^0} = 3.224$ ; Stumm y Morgan, 1996). Por lo tanto, habrá una tendencia a la formación de pares iónicos con el  $Ca^{2+}$  liberado. Es más, comparando las dos posibilidades que tiene el  $CO_3^{2-}$  de formar pares iónicos ( $CaCO_3^0$  y  $MgCO_3^0$ ) el menos soluble es  $MgCO_3^0$  y será el par iónico que se

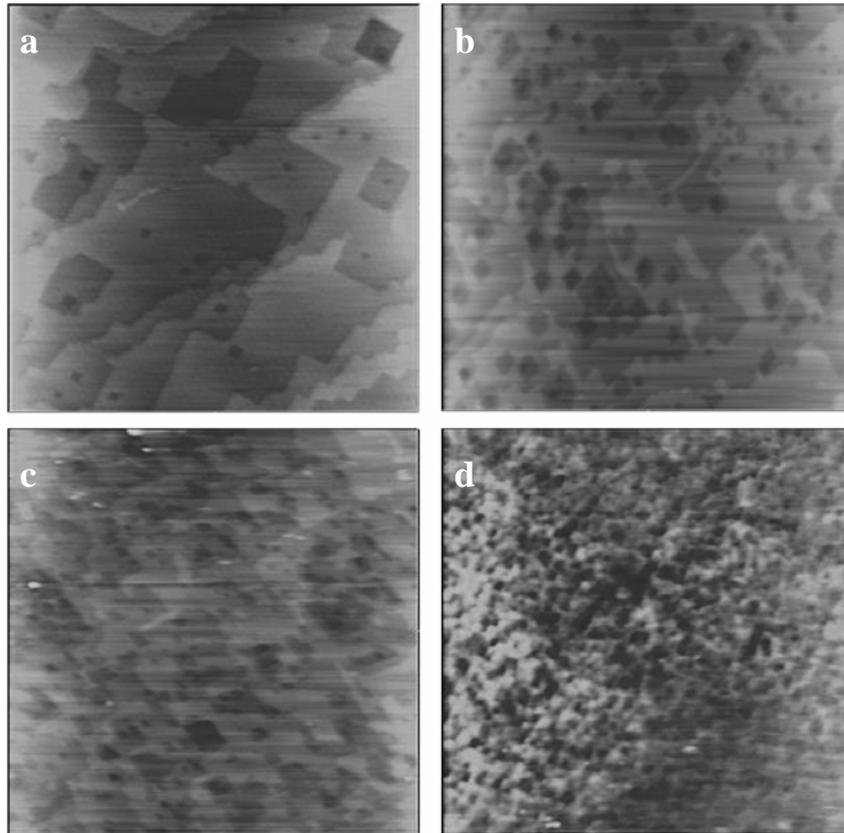
formará. Por lo tanto, la especiación de la fase acuosa justifica la captura de los iones  $Ca^{2+}$  y  $CO_3^{2-}$  liberados, manteniéndose el sistema subsaturado con respecto a la calcita, e induciendo una fuerte disolución de tal fase. En el caso de la disolución de calcita en soluciones de sulfato sódico, la tendencia es diferente, puesto que el par iónico menos soluble de los cuatro posibles ( $NaSO_4^-$ ,  $CaSO_4^0$ ,  $NaCO_3^-$  y  $CaCO_3^0$ ) es  $NaSO_4^-$  ( $\log K_{NaSO_4^-} = 0.70$ ;  $\log K_{NaCO_3^-} = 1.27$ ; Stumm y Morgan, 1996). Por lo tanto, habrá menos  $Na^+$  y  $SO_4^{2-}$  disponibles para combinarse con el  $CO_3^{2-}$  y  $Ca^{2+}$ . Como resultado, el sistema no estará tan subsaturado como en el caso del  $MgSO_4$ , e inducirá una disolución de calcita menos intensa, como demuestra la cantidad más baja de  $Ca_{T(aq)}$  medida en los experimentos con  $Na_2SO_4$  comparados con los de  $MgSO_4$  (Fig. 7.1a y 7.1b). Finalmente, cuando la calcita se disuelve en agua, como es poca la cantidad de  $CO_3^{2-}$  liberada que es capturada en forma de pares iónicos, el sistema alcanza rápido el equilibrio, dando lugar a una débil disolución de calcita, como puede verse en los datos de  $Ca_{T(aq)}$  (Fig. 7.1a). De cualquier forma, en todos los casos, el par iónico más soluble es  $CaCO_3^0$  y, por lo tanto, el  $CO_3^{2-}$  y  $Ca^{2+}$  liberados no tenderán a recombinarse otra vez. Por otro lado, a altas concentraciones de  $MgSO_4$ , los valores de  $Ca_{T(aq)}$  disminuyen (Fig. 1b), lo que sugiere la precipitación de una fase que contiene calcio. A elevadas concentraciones de  $Mg^{2+}$  en solu-

ción, además de la formación de los pares iónicos ya descritos, también se verá favorecida la formación de  $\text{MgSO}_4^0$  y, además, la precipitación de una calcita magnesiana y sulfato cálcico, lo que es congruente con la disminución de  $\text{Ca}_{\text{T(aq)}}$  observada (Fig. 7.1b).

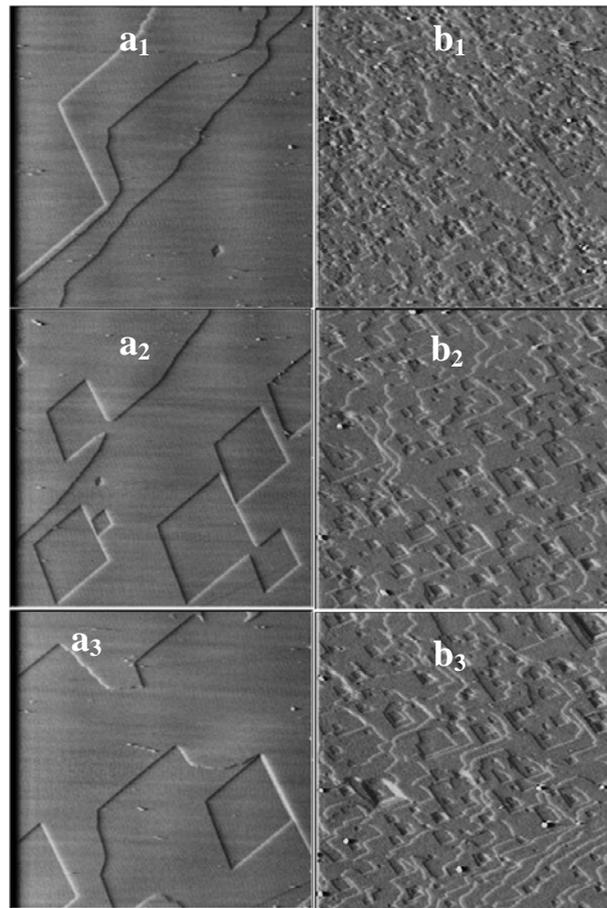
El estudio de la incorporación de  $\text{Mg}^{2+}$  y su influencia en el proceso de disolución de la calcita fue completado a escala atómica mediante experimentos de AFM llevados a cabo in situ, cuyos resultados se presentan a continuación.

### 7.2.2. Experimentos de AFM

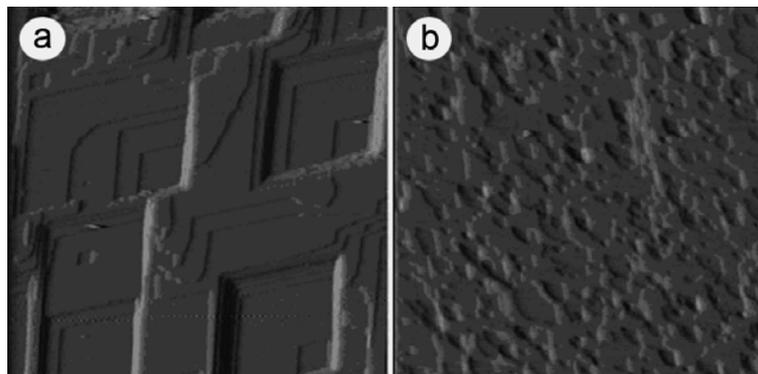
Las imágenes de AFM muestran que, en el caso del agua desionizada, el proceso de disolución tiene lugar mediante la formación de pozos de disolución inmediatamente después de la inyección de ésta en la celda fluida (Fig. 7.8a). Los pozos de disolución formados (densidad aprox. = 1.2 pozos de disolución/ $\mu\text{m}^2$ ) son poco profundos y muestran las típicas



**Figura 7.8.** Imágenes de altura de AFM de superficies de calcita: a) disolución mediante agua; b) disolución mediante solución 0.03 mM de  $\text{MgSO}_4$ ; c) disolución mediante solución 50 mM de  $\text{MgSO}_4$  y d) disolución mediante solución saturada de  $\text{MgSO}_4$ . El lado de cada imagen corresponde a 5  $\mu\text{m}$ .



**Figura 7.9.** Secuencias de imágenes de deflexión de AFM de la disolución de superficies de calcita en presencia de (a) sulfato sódico y (b) sulfato magnésico. El intervalo temporal entre cada imagen es de 2 minutos y el lateral de cada imagen corresponde a  $5\ \mu\text{m}$ .



**Figura 7.10.** Imágenes de deflexión de AFM de la disolución de superficies de calcita en presencia de (a) solución 1 M de cloruro sódico y (b) solución 1 M de cloruro magnésico. El lateral de cada imagen corresponde a  $5\ \mu\text{m}$ .

morfologías romboédricas frecuentemente descritas en la literatura (por ejemplo en Arvidson et al 2006 y referencias citadas por éstos). Las caras  $\{10\bar{1}4\}$  de la calcita son caras F, con tres cadenas PBC no equivalentes a lo largo de las direcciones  $\langle 2\bar{2}1 \rangle$ ,  $\langle \bar{4}41 \rangle$  y  $\langle 010 \rangle$  (Paquette y Reeder, 1995). Hay cuatro escalones paralelos a las PBCs:  $[\bar{4}41]_+$ ,  $[48\bar{1}]_+$ ,  $[\bar{4}41]_-$  y  $[48\bar{1}]_-$  que forman las aristas de los pozos de disolución desarrollados durante la disolución de la calcita (Arvidson et al, 2006) o los escalones desarrollados durante su crecimiento (Davis et al, 2000). Los subíndices (+ o -) siguen el criterio utilizado por Paquette y Reeder (1995). Los escalones paralelos a la misma dirección no son estructuralmente equivalentes (Astilleros et al, 2006). Los escalones  $[\bar{4}41]_-$  y  $[48\bar{1}]_-$  son estructuralmente equivalentes y son agudos y cortan el fondo del pozo de disolución con un ángulo de  $78^\circ$ , mientras que los escalones  $[\bar{4}41]_+$  y  $[48\bar{1}]_+$  son obtusos y cortan el fondo del pozo de disolución con un ángulo de  $102^\circ$  (Hay et al, 2003). La unión de los bordes de los pozos de disolución da lugar a la formación de tres tipos de esquinas: una aguda/aguda (-/-), una obtusa/obtusa (+/+) y dos esquinas "mixtas" (-/+).

Se observó un aumento tanto en la densidad como en la profundidad de los pozos de disolución con el aumento de la concentración de  $Mg^{2+}$  (Fig. 7.8b-d y Fig. 7.9). En presencia de  $Na^+$ ,

no se observaron diferencias significativas en la densidad o profundidad de los pozos de disolución si comparamos con el caso del agua, y el proceso de disolución tiene lugar principalmente capa a capa (Fig. 7.8a). La morfología de los pozos de disolución formados en presencia de  $MgCl_2$  y  $NaCl$  fue muy similar a la de los formados en presencia de los sulfatos de magnesio y sodio, respectivamente (Fig. 7.10). Es importante resaltar que la presencia de soluciones saturadas de sulfato magnésico aumentó 25 veces la densidad de pozos de disolución observada en comparación con el caso de la disolución por agua o solución saturada de sulfato sódico (Fig. 7.11). La presencia de cloruros reduce la densidad de los pozos de disolución si comparamos con el caso de los  $SO_4^{2-}$ , aunque en ambos casos los valores más altos de densidad de pozos de disolución se observaron en presencia de  $Mg^{2+}$ . A bajas concentraciones (0.01 mM), el sulfato magnésico aumentó la velocidad de propagación de los pozos de disolución (es decir, la velocidad de cambio de la longitud de la diagonal de los pozos de disolución, o de una dimensión comparable para pozos de disolución redondeados) desde 3.15 nm/s (agua) hasta 4.41 nm/s (Fig. 7.12).

Sin embargo, cuando se aumentó la concentración de  $Mg^{2+}$  hasta valores  $\leq 100$  mM, la velocidad de propagación disminuyó hasta valores por debajo de los del agua. A partir de concentraciones superiores a 100 mM de

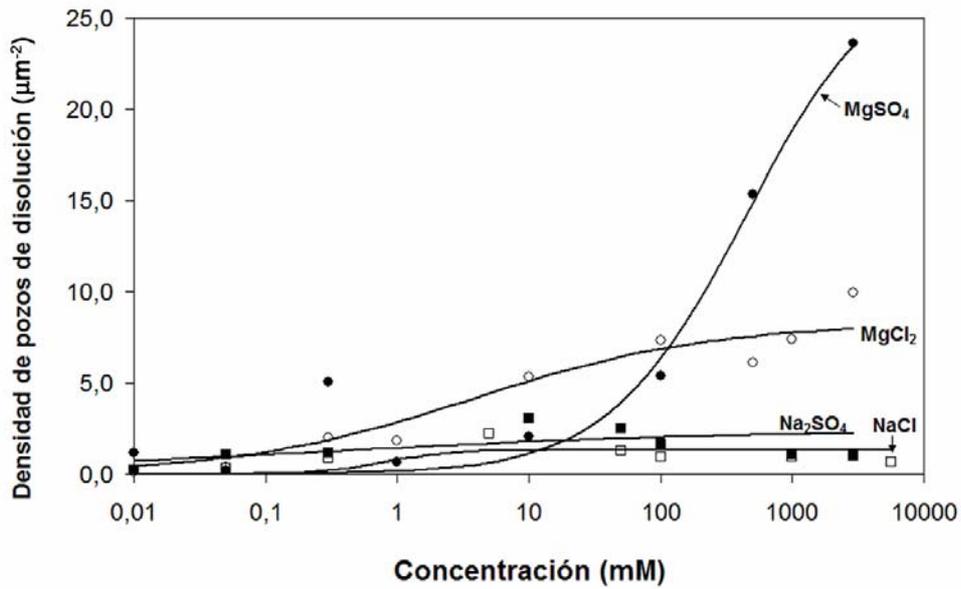


Figura 7.11. Densidad de pozos de disolución generada en superficies de calcita en contacto con soluciones de (●) sulfato magnésico; (■) sulfato sódico; (□) cloruro sódico y (○) cloruro magnésico en función de la concentración y calculada a partir de las imágenes de AFM.

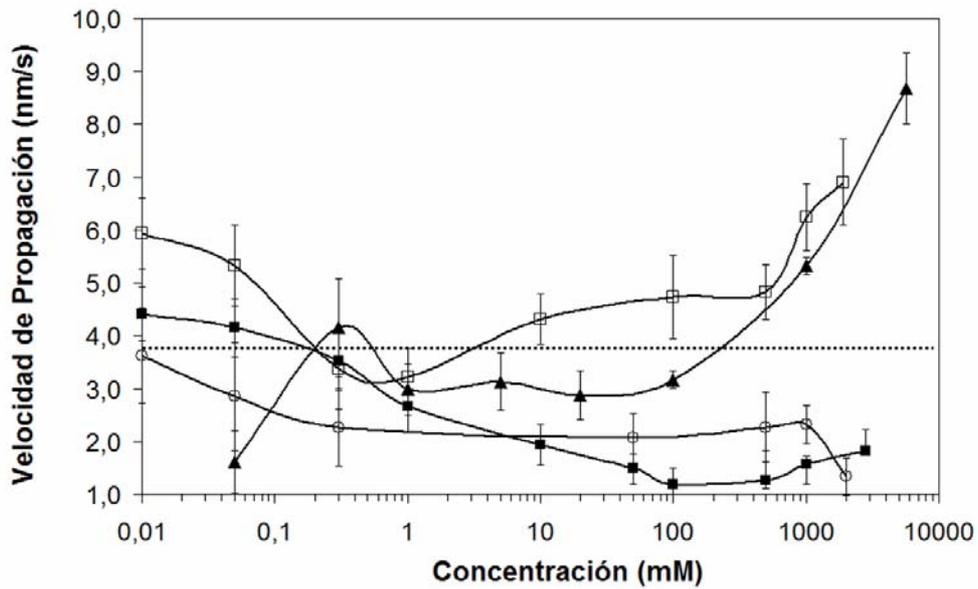


Figura 7.12. Velocidad de propagación de los pozos de disolución en función de la concentración de soluciones salinas de (○) cloruro magnésico; (□) sulfato sódico (■) sulfato magnésico y (▲) cloruro sódico.

MgSO<sub>4</sub> y hasta la saturación, la velocidad de propagación permaneció prácticamente constante o con una ligera tendencia a aumentar. Se observó una tendencia similar en el caso del MgCl<sub>2</sub> (Fig. 7.12). Sin embargo, en presencia de Na<sup>+</sup> la tendencia fue opuesta. Las velocidades de propagación aumentaron con la concentración de NaCl o Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Fig. 7.12). Estos resultados están de acuerdo con los de Arvidson et al (2006). Estos autores encontraron que el catión Mg<sup>2+</sup> inhibe la disolución de la calcita a través de la reducción de la velocidad de propagación de los pozos de disolución. Sin embargo, este parámetro no parece ser la clave para entender la cinética de disolución de la calcita en presencia de Mg<sup>2+</sup>. Otros efectos parecen determinar también la velocidad de disolución y su extensión.

En nuestro caso, se observó un aumento de la velocidad de incremento de la profundidad media de los pozos de disolución hasta concentraciones en torno a 50 mM (Fig. 7.13a). Esta tendencia se invirtió a altas concentraciones (Fig. 7.13b), siendo en cualquier caso mayor que en el caso del agua. Curiosamente, para concentraciones de Mg<sup>2+</sup> comprendidas entre 0.01 - 0.3 mM, los valores de la velocidad de aumento de la profundidad media de los pozos de disolución son negativos, lo que implica que se eliminan capas enteras de calcita una vez que los pozos de disolución comienzan a formarse en la superficie, lo que se observó mediante AFM. Tal

modelo de disolución capa a capa es similar al del agua pura, y da lugar a superficies más planas, en contraposición a las superficies rugosas formadas por disolución mediante soluciones altamente concentradas de Mg<sup>2+</sup>. A altas concentraciones de sulfato de magnesio la eliminación de capas es más lenta que el aumento en la profundidad de los pozos de disolución. Esto da lugar a la profundización de los pozos de disolución inicialmente formados, tal y como se observó con el AFM.

Estos resultados pueden ser interpretados considerando la incorporación de Mg<sup>2+</sup> en los bordes de los pozos de disolución. A bajas concentraciones, la incorporación de Mg<sup>2+</sup> distorsiona la estructura de la calcita, aumentando por lo tanto la energía interna del sólido (van Enckevort y van der Berg, 1998; Davis et al, 2000). Esto da lugar a un incremento de la energía libre que se manifiesta como un aumento de la solubilidad de la calcita. Sin embargo, cuando aumenta la concentración de Mg<sup>2+</sup>, la cantidad incorporada en los escalones de los pozos de disolución es capaz de bloquear su propagación (Cabrera y Vermileya, 1958). Los sitios activos en las esquinas +/+ de las caras {10 $\bar{1}$ 4} de la calcita son grandes, están menos limitados geoméricamente que las esquinas -/-, que forman pequeños sitios activos (Astilleros et al, 2006). Estas limitaciones geométricas tienen un impacto directo en la incorporación de iones en la estructura de la calcita,

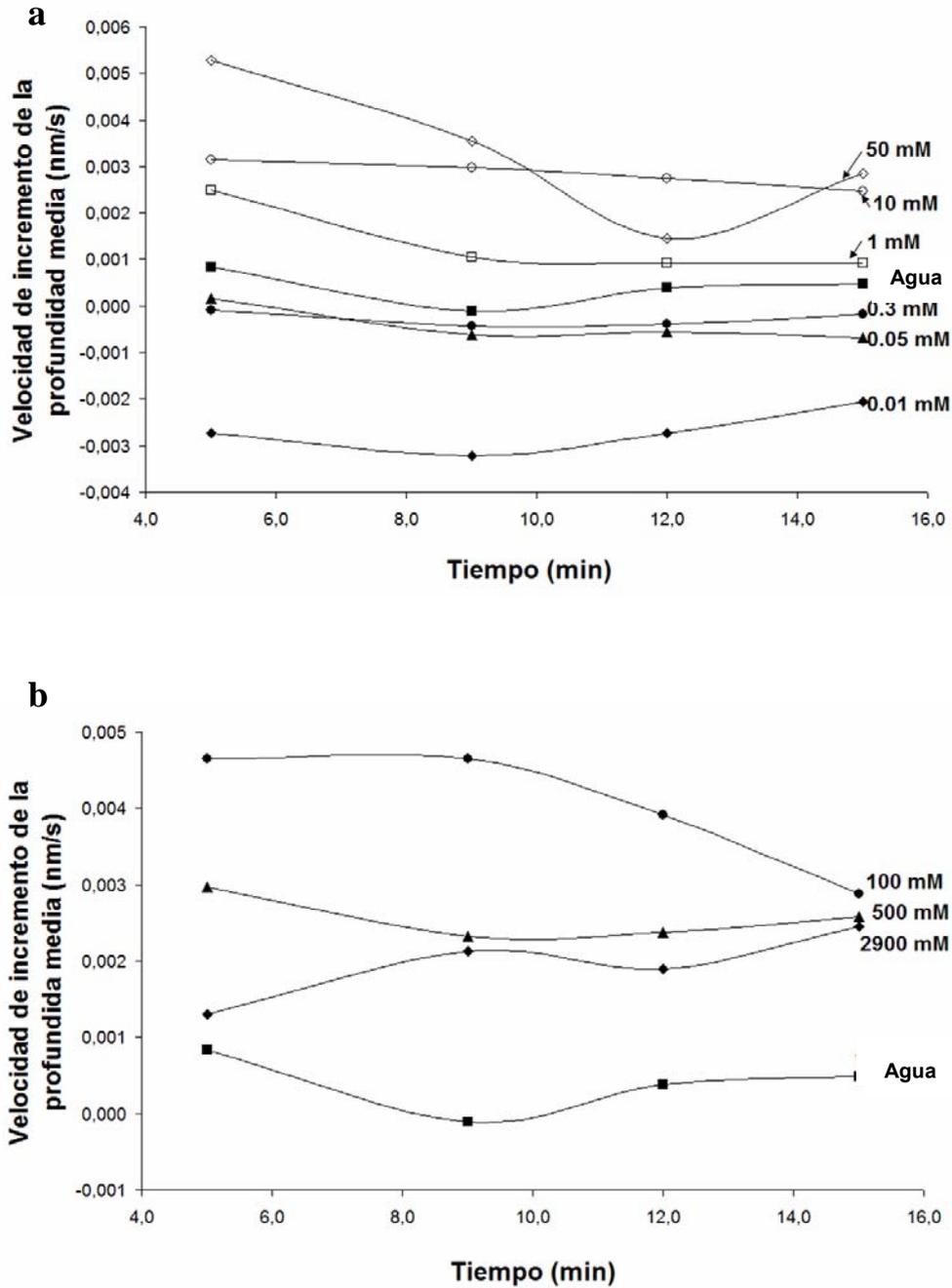
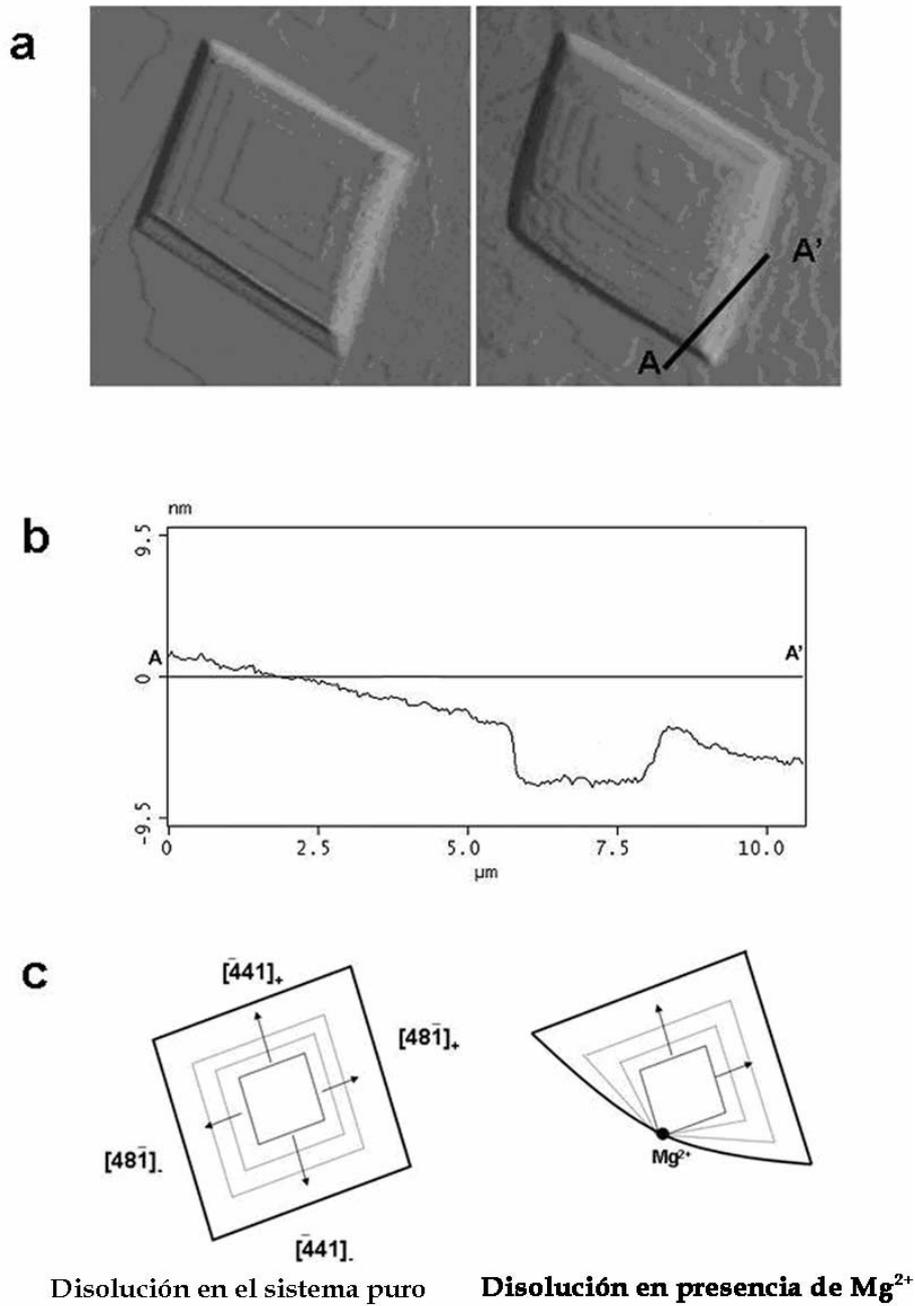
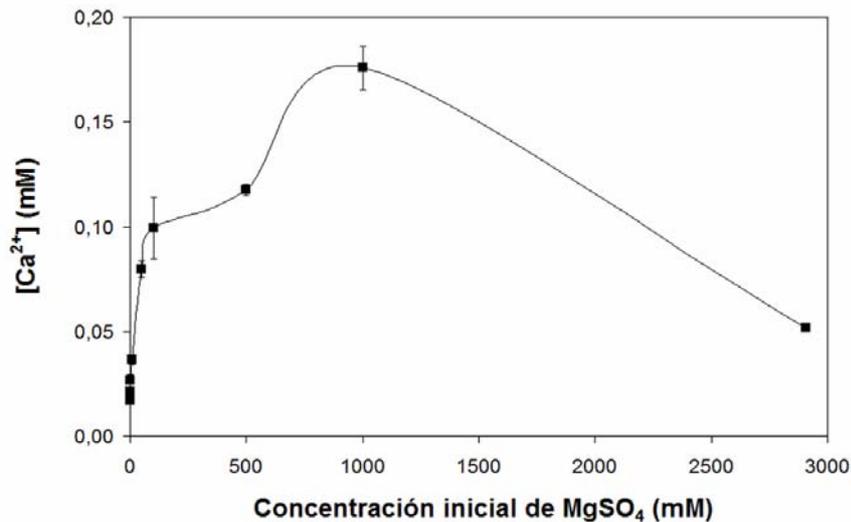


Figura 7.13. Velocidad de incremento de la profundidad media de los pozos de disolución en función del tiempo para disoluciones de sulfato magnésico de (a) baja concentración y (b) alta concentración.



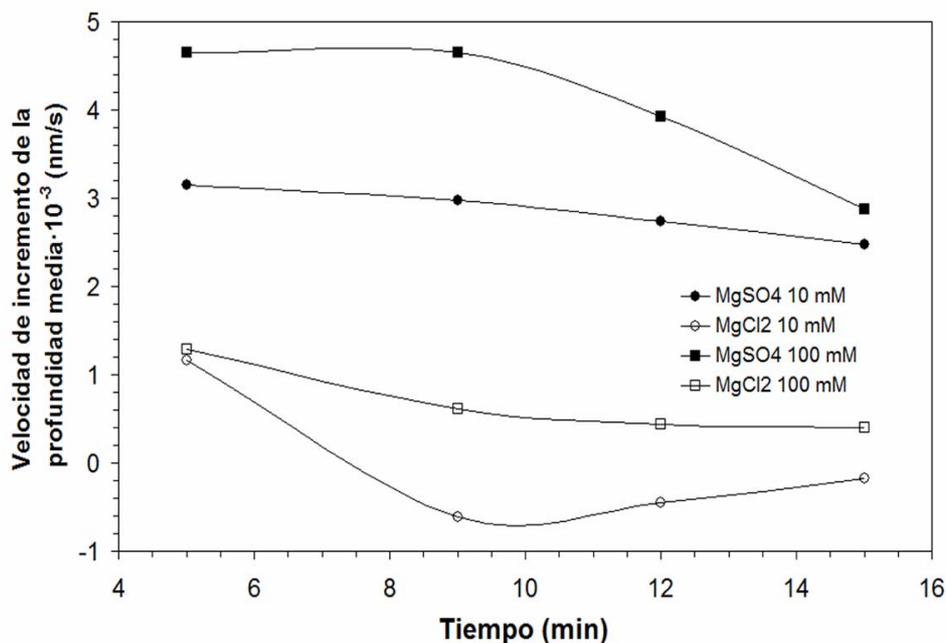
**Figura 7.14.** Disolución de superficies de calcita: (a) imágenes de deflexión de AFM en presencia de agua (izquierda) y en presencia de sulfato magnésico 1M (derecha); (b) perfil de profundidad del corte A-A' indicado en la Figura (a), que confirma que la esquina curva, donde se incorpora el  $Mg^{2+}$ , es de tipo -/-; (c) esquema del modelo propuesto para el proceso de incorporación de magnesio y bloqueo de la propagación de los pozos.



**Figura 7.15.** Concentración de  $[Ca^{2+}]$  en las soluciones de salida de los experimentos de AFM de disolución de calcita en función de la concentración de  $MgSO_4$  (celda de flujo).

puesto que los cationes mayores que el calcio se incorporarán preferentemente en los sitios activos grandes, mientras que los cationes pequeños (como el  $Mg^{2+}$ ) tenderán a incorporarse en los sitios activos más pequeños (Astilleros et al, 2006; Hay et al, 2003). El  $Mg^{2+}$  podría por tanto incorporarse en las esquinas  $-/-$ , y evitar de esta manera que los bordes se propaguen. Esto ocasiona un cambio en la morfología de los pozos de disolución, tal y como se muestra en la Figura 7.14. Las esquinas aguda/aguda ( $-/-$ ) se redondean, lo que supone una evidencia experimental de la incorporación de  $Mg^{2+}$  en la estructura de la calcita. Como los pozos de disolución no pueden propagarse debido al bloqueo por el  $Mg^{2+}$ , la disolución tiene lugar principalmente mediante la formación de nuevos pozos. Una vez que la superficie está totalmente cubierta de

pozos de disolución el proceso continúa con la formación de sucesivos pozos de disolución (más estrechos) dentro de los pozos ya existentes. Esto hace que el proceso de disolución avance perpendicularmente a la superficie  $\{10\bar{1}4\}$ . Los análisis mediante ICP de la concentración de calcio en solución después de los experimentos de AFM (Fig. 7.15) mostraron que la concentración de  $Ca^{2+}$  aumenta continuamente con la concentración de  $Mg^{2+}$  (hasta concentraciones en torno a 100mM), lo que indica que la disolución de la calcita se potencia en presencia de magnesio a pesar de la reducción observada en la velocidad de propagación lateral de los pozos de disolución. Este efecto está relacionado con el incremento en la densidad de pozos de disolución así como en su profundidad. En presencia tanto de  $Na_2SO_4$  como de  $NaCl$  los bordes de



**Figura 7.16.** Velocidad de incremento de la profundidad media de los pozos de disolución formados en las superficies de calcita en función del tiempo para distintas concentraciones de sulfato magnésico y cloruro magnésico.

los pozos de disolución sufren una ligera distorsión, pero la forma global no se ve modificada sustancialmente (Fig. 7.9a y 7.10a), lo que indica que el ión  $\text{Na}^+$  se incorpora en menor medida que el  $\text{Mg}^{2+}$ . La incorporación de un catión en un sitio activo está controlada por su deshidratación (Nielsen, 1984). Se sabe que los sulfatos potencian la deshidratación de los cationes mediante la formación de pares iónicos (Piana et al, 2006). En las soluciones acuosas de  $\text{MgSO}_4$ , los iones hidratados  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  se combinan para formar pares iónicos doblemente separados por moléculas del solvente, en los que la capa de hidratación de cada ión permanece inalterada. Después, se pierden moléculas de agua de estos complejos para for-

mar pares iónicos que comparten moléculas del solvente y pares iónicos en contacto directo (Buchner et al, 2004). A concentraciones superiores a 1 M, además de estos pares iónicos 1:1, aparecen iones de órdenes mayores (triples o cuádruples).

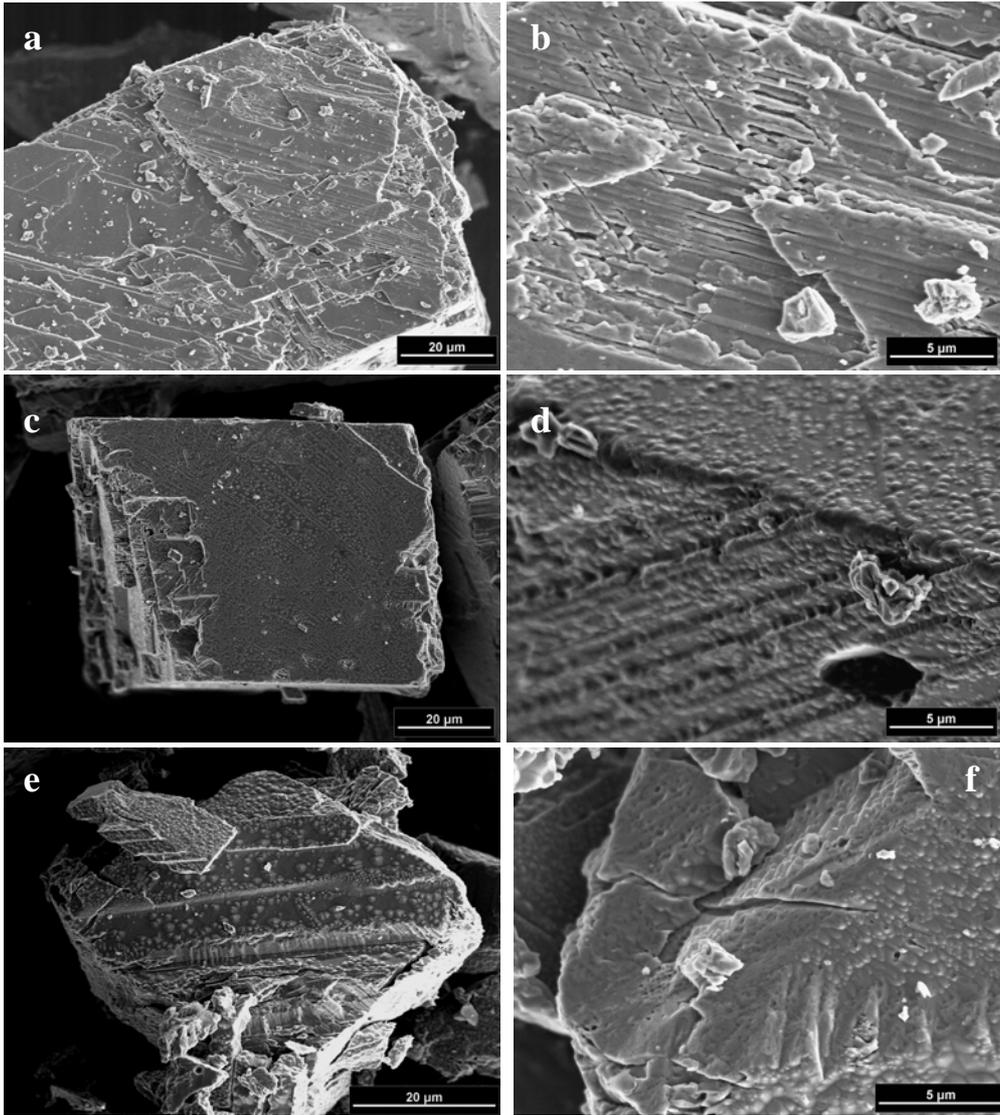
Se ha sugerido que la adsorción de magnesio en carbonatos tiene lugar en forma de complejos Mg-sulfato (Brady et al, 1996). Por lo tanto, la adsorción de  $\text{Mg}^{2+}$  debería aumentar con la concentración de pares iónicos. La concentración total de pares iónicos en las soluciones de  $\text{MgSO}_4$  aumenta con la concentración hasta 100 mM. Sin embargo, por encima de este valor y hasta la saturación, la concentración de pares iónicos disminuye (Buchner et al, 2004). Esto podría explicar la

tendencia inversa observada en la velocidad de propagación (Fig. 7.12) y de aumento de la profundidad de los pozos de disolución (Fig. 7.13b) a concentraciones de  $\text{MgSO}_4$  por encima de 100 mM. Esto puede explicar también la reducción de la cantidad de  $\text{Ca}^{2+}$  en solución a la concentración de  $\text{MgSO}_4$  más alta (saturación). Es importante destacar que, aunque los valores de concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  en solución son diferentes en magnitud debido a los diferentes tiempos de residencia en los reactores discontinuos en comparación con los reactores de flujo pistón (experimentos de AFM *in situ*), en ambos casos la tendencia seguida es la misma, con una pronunciada caída en la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  a concentraciones de  $\text{Mg}^{2+}$  elevadas (ver Fig. 7.1b y Fig. 7.15). La precipitación de nuevas fases con calcio (tanto sulfatos, como yeso, o carbonatos como calcitas magnesianas) podría contribuir también a tal disminución en los valores de concentración de calcio.

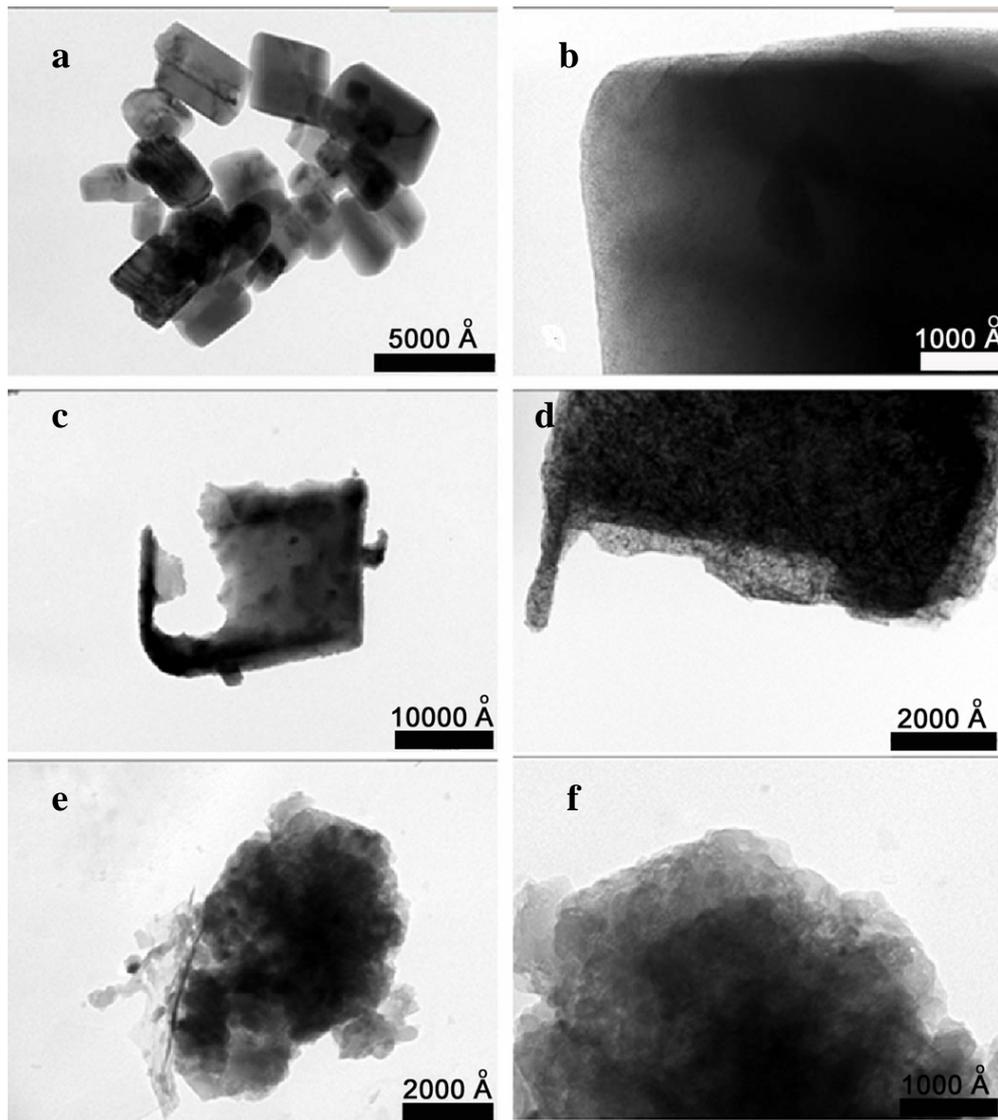
La disminución de la velocidad de aumento de la profundidad de los pozos de disolución con la concentración así como la pendiente negativa en la curva de la velocidad de aumento de la profundidad de los pozos de disolución frente al tiempo (Fig. 7.13b) a altas concentraciones salinas (>100 mM), sugiere que el proceso global de disolución es deceleratorio. Cuando la disolución avanza, el transporte de los iones  $\text{Mg}^{2+}$  hacia las superficies frescas de la calcita se ve dificultado, pues la solución debe circular a través de

los pozos de disolución que son cada vez más estrechos y profundos. Como consecuencia, el proceso pasa a ser controlado por la difusión en lugar de por la reacción en superficie. Esto es especialmente importante en el caso de las soluciones que tienen una alta viscosidad, como es el caso del  $\text{MgSO}_4$ . Sin embargo, una vez que se alcanza una profundidad crítica, se observó que se eliminan simultáneamente varias capas de calcita, por lo que el proceso de disolución empezaba de nuevo en una superficie de calcita fresca. Este último efecto puede explicar la desviación observada en la tendencia deceleratoria a una concentración de  $\text{MgSO}_4$  de 2.9 M.

El aumento en la disolución de la calcita en presencia de sulfatos se reflejó también en los experimentos de AFM: aunque la velocidad de propagación de los pozos de disolución se redujo a lo largo del tiempo en presencia tanto de  $\text{MgSO}_4$  como de  $\text{MgCl}_2$ , la velocidad de aumento de la profundidad de los pozos de disolución fue mucho mayor en presencia de  $\text{SO}_4^{2-}$  (Fig. 7.16). Es más, la densidad de los pozos de disolución en presencia de sulfatos fue mayor que en ausencia de sulfatos (Fig. 7.11), observación que es congruente con un incremento en la adsorción de  $\text{Mg}^{2+}$ , y apoya la conclusión que se desprende de los experimentos discontinuos que indica que los sulfatos potencian la adsorción de metales y, por tanto, catalizan la disolución de calcita mediante la liberación de protones.



**Figura 7.17.** Microfotografías de FESEM de granos de calcita tras el contacto con soluciones salinas: (a) grano de calcita tras 28 días de contacto con solución saturada de sulfato sódico; (b) detalle de (a) en el que se observan rasgos característicos de procesos de disolución y su orientación paralela a los escalones de crecimiento de la calcita (dirección [010]); (c) grano de calcita tras 28 días de contacto con solución saturada de sulfato magnésico; (d) detalle de (c), donde se observa la formación de islas tridimensionales alineados paralelamente a direcciones de exfoliación; (e) grano de calcita tras 56 días de contacto con solución saturada de sulfato magnésico; (f) detalle de (e) donde se observa la formación de fracturas limpias y desprendimiento de material

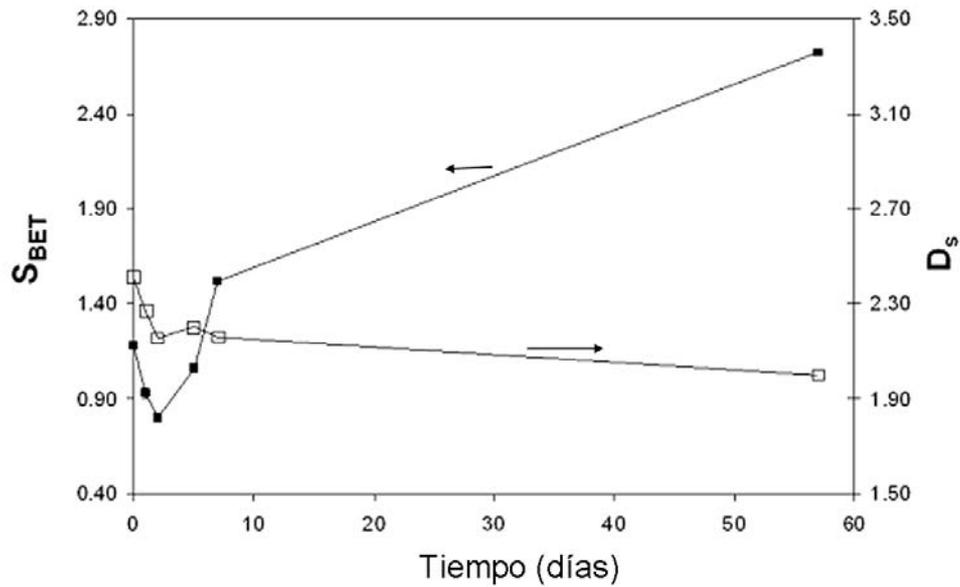


**Figura 7.18.** Imágenes de TEM de cristales de calcita (a), (b) inalterados y después de 28 días de contacto con solución saturada de (c), (d) sulfato sódico y (e), (f) sulfato magnésico.

### 7.2.3. Disolución y desarrollo de porosidad

Tanto los granos de calcita como los monocristales de Espato de Islandia fueron estudiados mediante SEM después del contacto con las soluciones salinas. En ambos casos se observaron

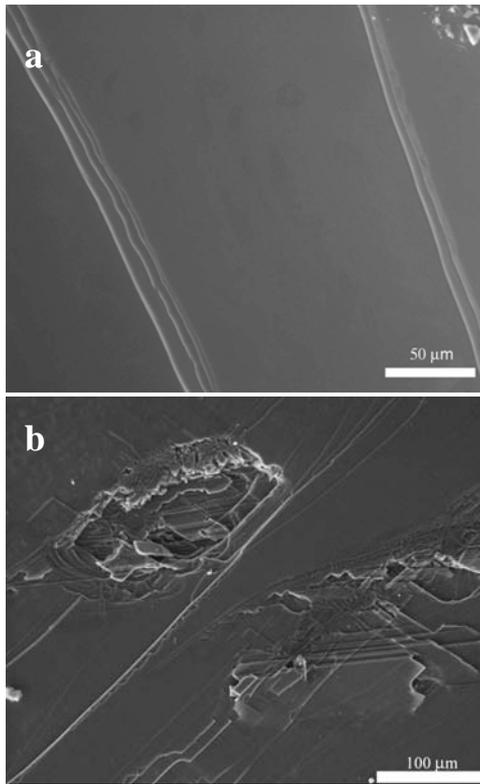
texturas de disolución (ver Figura 7.17) como consecuencia del desarrollo y crecimiento de pozos de disolución en las superficies calcíticas. En el caso del sulfato sódico, se puede observar un claro control cristalográfico del proceso, ya que las grietas de disolución aparecen en muchos casos pa-



**Figura 7.19.** Evolución del área superficial B.E.T. (■) y la dimensión fractal (□) de los granos de calcita con el tiempo de contacto con soluciones de sulfato magnésico saturadas.

rales a los escalones de crecimiento. (Figura 7.17b). En el caso del sulfato magnésico, además de la formación de pozos de disolución de una profundidad importante, se observó la formación de islas tridimensionales en la superficie de los granos de calcita que se orientaban paralelamente a los escalones de crecimiento (Figuras 7.17c y 7.17d). Estas mismas texturas se estudiaron mediante TEM (Figura 7.18), pudiéndose observar frecuentemente golfos de corrosión. Es esperable que este desarrollo y posterior evolución de los pozos de disolución así como la formación de una nueva fase en la superficie de los granos de calcita suponga un incremento en el área superficial, como fue corroborado mediante los análisis de adsorción de

nitrógeno: el área de los granos de calcita (determinada mediante el método B.E.T.) aumentó desde un valor de 1.2 a 2.8 m<sup>2</sup>/g (Figura 7.19). Sin embargo, en los primeros días de los experimentos se observó una disminución inicial en la misma (0.8 m<sup>2</sup>/g), consecuencia probablemente de la disolución de los cristales más pequeños de calcita. La dimensión fractal,  $D_s$ , como medida de la rugosidad de la superficie a escala molecular, fue calculada a partir de las medidas de adsorción de nitrógeno. El análisis de la isoterma de adsorción de nitrógeno usando la teoría modificada de Frenkel-Halsey-Hill (FHH) permite determinar la dimensión fractal superficial a partir de la pendiente ( $A$ ) de la curva de  $\ln(V)$  frente a  $\ln(\ln(P_0/P))$ , siendo



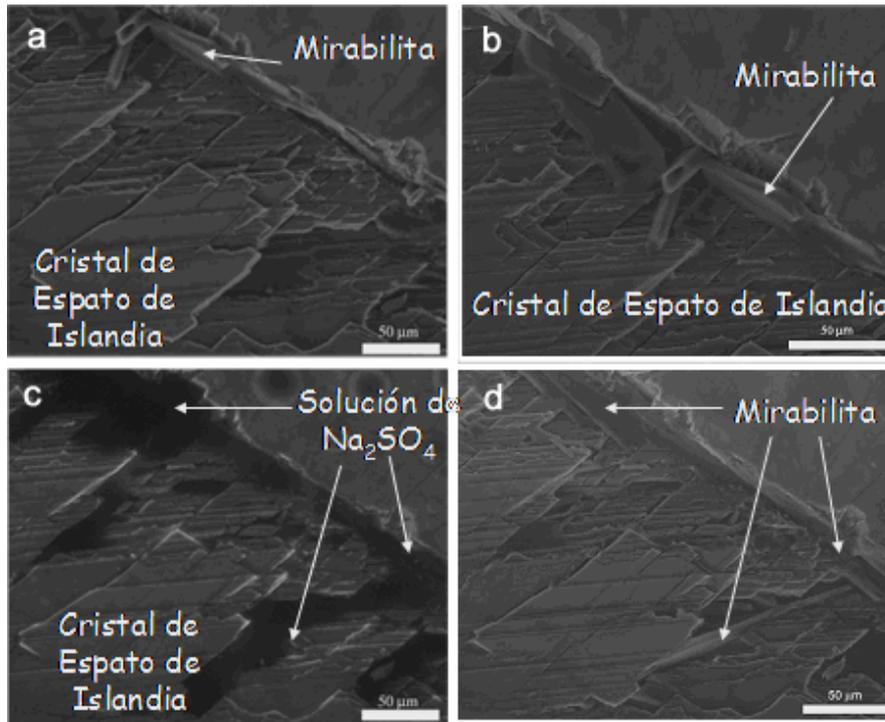
**Figura 7.20.** Generación de pozos de disolución *in situ* en superficies de calcita: (a) superficie original; (b) pozos de disolución en la superficie de cristales de Espato de Islandia en contacto con soluciones saturadas de sulfato sódico.

V el volumen adsorbido, P la presión de gas y  $P_0$  la presión de condensación del gas. Cuando los efectos de condensación capilar son importantes, la relación entre la pendiente de la curva y la dimensión fractal es  $A = D_s - 3$ . Esto ocurre si  $\delta = 3 \cdot (1 + A) - 2 < 0$ .  $\delta$  es un parámetro que cuantifica los efectos de condensación en capilares (Ismail y Pfeifer, 1994). El rango de presión y, por tanto, el rango de espesor de la capa adsorbida considerado es del orden de la cobertura de una

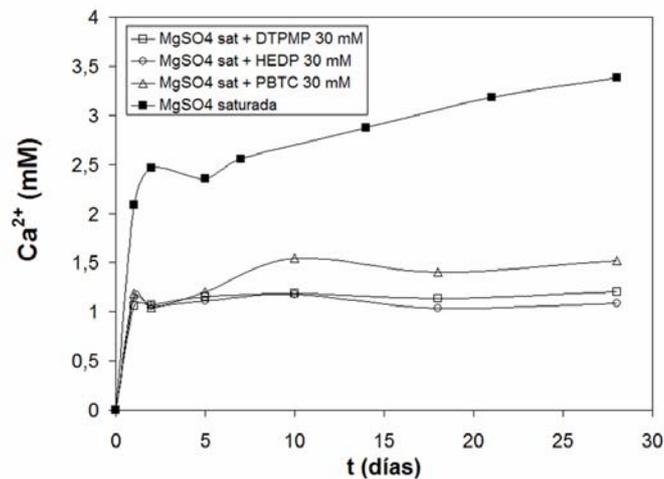
monocapa, para asegurar que el valor de  $D_s$  determinado es fiable (Tang, 2003). El valor de la dimensión fractal varía de 2 para una superficie perfectamente lisa a 3 para una superficie muy rugosa. En nuestro caso se detectó una disminución de 2.4 a 2 (Figura 7.19), que puede ser explicada por la apertura de grietas o fracturas que dejan expuestas superficies nuevas, limpias y de baja rugosidad.

Experimentos adicionales *in situ* en la cámara del ESEM revelaron como, tras sólo dos horas de contacto con una solución saturada de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Figura 7.20b), se desarrollaron morfologías propias de procesos de disolución en cristales de Espato de Islandia, que inicialmente mostraban solamente rasgos típicos del crecimiento, como escalones de crecimiento (Figura 7.20a). Éstos parecen ser especialmente susceptibles a los procesos de disolución al ser zonas con gran cantidad de defectos, ya que frecuentemente la disolución comenzaba en dichas zonas, lo que es congruente con la teoría de disolución de minerales propuesta por Lasaga y Luttge (2001).

La adición de más solución salina a los cristales dentro de la cámara del ESEM ocasionó la cristalización de las sales en los pozos o grietas formados en estos procesos de disolución (Figura 7.21a). La repetición de ciclos de cristalización, disolución y reprecipitación de las sales en dichos poros de nueva formación (Figuras 7.21b a 7.21d) podría contribuir a la disgregación o deterioro del material debido a



**Figura 7.21.** Microfotografías ESEM de (a) cristales de mirabilita creciendo *in situ* en grietas y fracturas de cristales de Espato de Islandia formados por ataque químico debido a dicha solución de sulfato sódico; (b) detalle de (a); (c) solución de sulfato sódico rellenando las fracturas del cristal y (d) reprecipitación de los cristales de mirabilita tras la disminución de la presión de vapor en la cámara del microscopio.



**Figura 7.22.** Experimentos de disolución de calcita en reactores discontinuos:  $[Ca^{2+}]$  frente al tiempo en soluciones saturadas de sulfato magnésico en ausencia y en presencia de aditivos tras el contacto con granos de calcita.

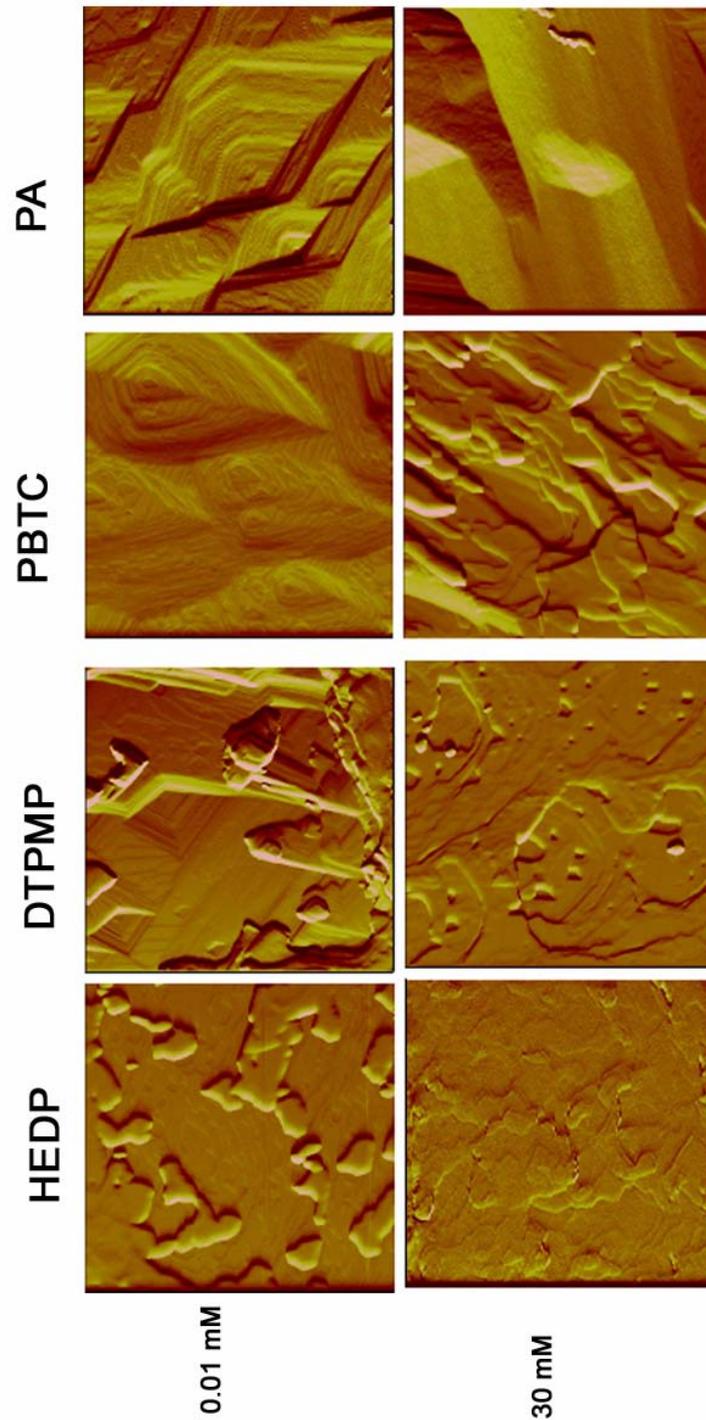
la presión de cristalización ejercida por tales cristales cuando crecen en un espacio confinado.

Por tanto, los resultados expuestos ponen de manifiesto una clara interrelación entre los procesos de deterioro físico y químico ocasionados por sales solubles. Los de tipo químico dan lugar a la formación de meso y microporos y fracturas en los que la sal puede cristalizar, ejerciendo presión y causando daño al sustrato, lo que puede conducir a la disgregación del mismo. En general, el aumento del área superficial como consecuencia de esta alteración y, por tanto, el aumento en su reactividad, incrementa la susceptibilidad del material frente a procesos de disolución y así el posterior proceso físico de degradación por cristalización de sales. Se observa por tanto que los fenómenos de alteración por sales implican una retroalimentación entre fenómenos químicos (disolución) y físicos (presión de cristalización) que explican su notable virulencia.

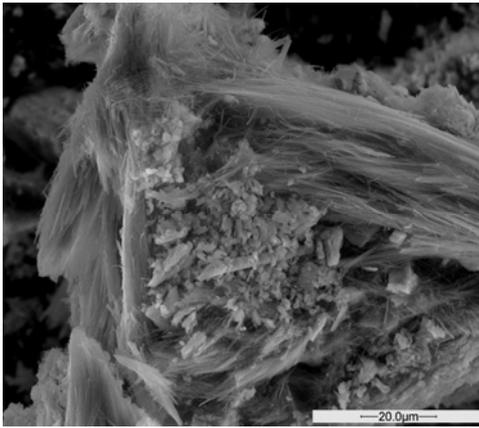
Estos resultados, por otro lado, demuestran que el tratamiento de materiales ornamentales pétreos (calcáreos) afectados por sales ha de contemplar no sólo la eliminación o minimización de los fenómenos físicos, hasta la fecha los únicos considerados al abordar los problemas de sales, sino también los químicos. Ello nos ha permitido enfocar el problema desde una nueva perspectiva, tratando de atajar los dos fenómenos, tanto físicos como químicos, con un sólo tipo de tratamiento.

### 7.3. EFECTO DE LOS ADITIVOS EN LA DISOLUCIÓN MEDIANTE SOLUCIONES SALINAS

Se realizaron el mismo tipo de ensayos (reactores discontinuos y AFM) en presencia de distintos fosfonatos (HEDP, DTPMP y PBTC). En los ensayos de disolución realizados en los reactores discontinuos se observó una reducción tanto en la cantidad de calcita disuelta como en la velocidad de disolución en presencia de los distintos aditivos ensayados, especialmente importante en el caso del sulfato magnésico (Figura 7.22). Mientras que en el caso del sulfato sódico esta disminución sólo fue patente en el caso del HEDP, todos los aditivos ensayados en el caso del sulfato magnésico redujeron la cantidad de calcita disuelta en dos tercios (Figura 7.22). La presencia de  $\text{Ca}^{2+}$  en solución (debido a la disolución inicial de la calcita) tiene una fuerte influencia positiva en la adsorción de fosfonatos en la misma. En concentraciones del orden de mM, los fosfonatos se adsorben totalmente hasta un pH de 12. Además, la concentración de fosfonatos máxima en superficie se incrementa de forma importante en presencia de calcio, efecto que podría explicarse por la formación de complejos ternarios superficie - fosfonato - calcio (Nowack, 2003). Los fosfonatos tienen una fuerte tendencia a adsorberse en numerosas superficies, no sólo calcíticas, sino también de otros minerales como son la barita, casiterita, óxidos de aluminio



**Figura 7.23.** Imágenes de AFM de deflexión de superficies de calcita en contacto con soluciones de sulfato sódico y aditivos. Nótese la formación de una capa en el caso de HEDP, DTPMP y PBTC; esta capa prácticamente cubre toda la superficie de la calcita a altas concentraciones de aditivo (30 mM).

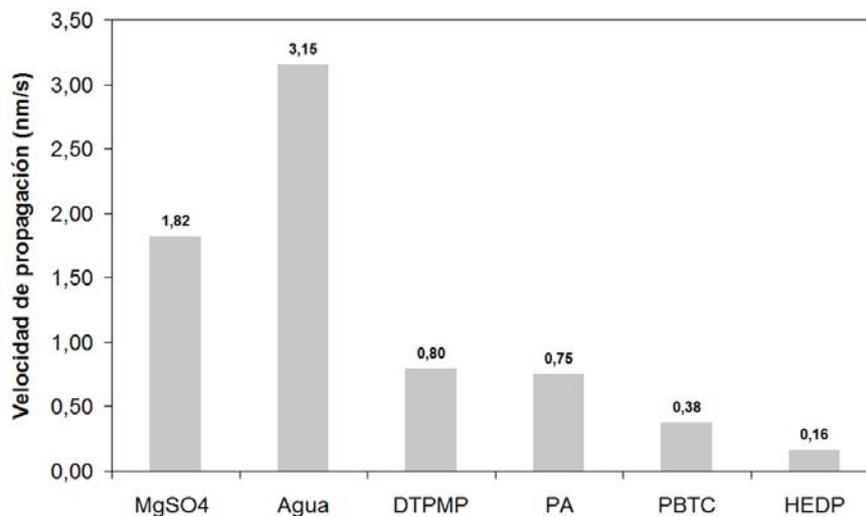


**Figura 7.24.** Precipitados Ca-HEDP formados en la superficie de calcita tras la disolución en presencia de solución saturada de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y 30 mM HEDP.

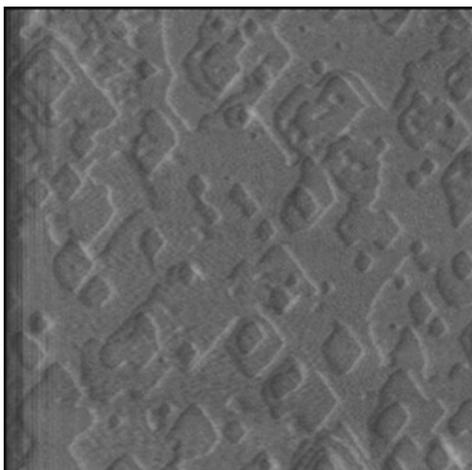
y de hierro, así como en silicatos (sílice y arcillas) (Nowack, 1999; Nowack y Stone, 1999). La capa de fosfonato formada parece actuar pasivando las superficies minerales, evitando o re-

duciendo su disolución en presencia de soluciones salinas.

Los experimentos realizados mediante AFM, pusieron de manifiesto que los mecanismos por los que los aditivos reducen la disolución de la calcita son diferentes según el tipo de sal. En el caso del sulfato sódico, se detectó la formación de una capa que, especialmente en presencia de HEDP, cubría la superficie de los cristales de calcita, lo que imposibilitó la medida de la velocidad de propagación de los pozos de disolución (Figura 7.23). La disolución inicial de la calcita libera calcio que, en presencia de los fosfonatos, precipita como una capa de fosfoaditivos reducen la disolución de la calcita son diferentes según el tipo de sal. Esta capa es bastante estable y no



**Figura 7.25.** Velocidad de propagación lateral de los pozos de disolución formados en la superficie de cristales de Espato de Islandia en presencia de soluciones saturadas de sulfato magnésico con una concentración de 30 mM de DTPMP, PA, PBTC y HEDP.



**Figura 7.26.** Superficie de calcita tras la disolución en presencia de solución saturada de  $\text{MgSO}_4$  y 30 mM HEDP.

se observó que se alterase de ninguna manera por la punta de la sonda del AFM durante el barrido de la superficie o cuando se inyectó solución fresca en la celda de fluidos. Es frecuente encontrar en la bibliografía referencias sobre la precipitación de fosfonatos de calcio, especialmente en industrias como la petrolera en las que se utilizan los fosfonatos como inhibidores de la cristalización (Browning y Fogler, 1996). En este caso, y según la morfología observada mediante ESEM, el precipitado formado parece ser una mezcla de dos complejos 1:1 Ca-HEDP (agregados fibrosos de acículas) y, en menor proporción, 2:1 Ca-HEDP (partículas esféricas) (Figura 7.24). Esto era esperable por las condiciones de pH ligeramente alcalino y baja relación Ca/HEDP (Browning y Fogler, 1996).

En el caso de los ensayos de AFM con sulfato magnésico, la velocidad de

disolución (medida a partir de la velocidad de propagación de los pozos de disolución) se redujo de 1.8 a 0.2, 0.8 y 0.4 nm/s en presencia de 30 mM HEDP, DTPMP y PBTC, respectivamente (Figura 7.25), pero no se observó la formación de ninguna capa sobre los cristales usados en los experimentos de AFM. Esto se debe probablemente a que una parte del aditivo podría estar formando un complejo en solución con el  $\text{Mg}^{2+}$ , ya que es mayor la afinidad de estos compuestos por dicho catión (por ejemplo, la constante de estabilidad de los complejos de HEDP con  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  es  $10^{6.4}$  y  $10^{5.7}$ , respectivamente - fuerza iónica 0.1 M - Popov et al, 2001-).

Asimismo, los complejos Mg-fosfonato son más solubles que los mismos complejos con  $\text{Ca}^{2+}$  (en general se puede decir que la solubilidad de los precipitados de fosfonatos con metales divalentes del grupo II aumenta en el orden  $\text{Ca} < \text{Ba} < \text{Sr} < \text{Mg}$  - Nowack, 2003). Sin embargo, se observó como la disolución tenía lugar de una forma similar a la disolución mediante agua pura, con la formación de pozos de disolución someros, poco profundos (Figura 7.23) limitados por escalones sin deformar (tanto las esquinas  $+/+$  como las  $-/-$ ). En este caso, los aditivos podrían adsorberse sobre la superficie de los cristales de calcita, en los pozos de disolución, bloqueando su propagación (y disminuyendo su velocidad de propagación) e impidiendo la formación de nuevos pozos.

Podemos concluir por tanto señalando que la aplicación de aditivos, especialmente en el caso de los fosfonatos, además de tener un claro efecto sobre la nucleación y crecimiento de las sales más nocivas estudiadas ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{MgSO}_4$ ), también mostraron un notable efecto como inhibidores del proceso de disolución de calcita, lo que redundaría en una doble acción como tratamiento de conservación para prevenir los daños tanto químicos como físicos ocasionados por dichas sales. Sin embargo, antes de efectuar una valoración general sobre los efectos de tales aditivos como tratamiento de materiales afectados por sales, es necesario evaluar su eficacia en casos reales, es decir, in situ, en un edificio histórico afectado por tales fenómenos. Este aspecto se tratará en el próximo capítulo de esta tesis.



*Capítulo 8. MODELO GENERAL  
DE INTERACCIÓN PIEDRA-SAL-  
ADITIVO: VALIDACIÓN IN SITU  
DE LOS INHIBIDORES DE LA  
CRISTALIZACIÓN COMO TRA-  
TAMIENTO DE CONSERVACIÓN*



## 8. MODELO GENERAL DE INTERACCIÓN PIEDRA-SAL- ADITIVO: VALIDACIÓN IN SITU DE LOS INHIBIDORES DE LA CRISTALIZACIÓN COMO TRATAMIENTO DE CONSERVACIÓN

### ABSTRACT

*Techniques for the removal of salts include mechanical (scrubbing, sandblasting, water jetting, steam blasting), chemical (poulticing with water-alcohol solutions of acids, alkalis, surfactants and/or chelating agents) and biogeochemical methodologies (use of sulfate- and nitrate- reducing bacteria). Chemical and mechanical methods have been used for decades, but have serious disadvantages that have prompted the need for the development of new methodologies such as biogeochemical techniques or the strategy proposed in this thesis, the use of crystallization inhibitors. San Jerónimo Monastery (Granada, Spain) was selected for on-site testing of crystallization inhibitors treatment. The results of the previous study of the building (see chapter 3) revealed that sulfates are the main salts found in the building (sodium, magnesium and calcium sulfates), and phase-transitions (particularly epsomite-hexahydrate) occur due to humidity oscillations. Two zones with similar amount of efflorescence and salt distribution were selected within a pilot area located at the right hand side of the altarpiece (area which shows severe damage) and delimited as for the testing of the proposed treatment. Selected areas were sprayed with deionised water (control area) and DTPMP 0.01 M pH 8 aqueous solution (treatment area). Efflorescences were brushed off and the amount of salts and material loss (insoluble material) in each area were quantified. The observation of the two areas and the analysis of the brushed material revealed that the amount of the efflorescence developed in the control area was higher than in the area where the treatment was applied and the damage to the stone support was reduced in this area. These results, together with laboratory tests (stone and batch crystallization experiments), allow us to propose a model for the interaction substrate-organic additives-salts based on the template-assisted nucleation of inorganic salts on calcitic substrates. When additives are adsorbed on a calcite support, they seem to promote the growth of subflorescences while reducing the damage to the support, as salt crystallization takes place at lower supersaturation within the stone pore network. Additionally, this phosphonate layer may eventually protect the stone calcite surface against chemical weathering.*

## 8.1. INTRODUCCIÓN

### 8.1.1. Metodologías para el tratamiento de materiales ornamentales afectados por sales

Existen una serie de metodologías que han sido propuestas con el objeto de eliminar las sales y/o paliar sus efectos nocivos en los materiales constitutivos de los edificios históricos. Entre los métodos que tratan simplemente de eliminar las sales encontramos los *métodos mecánicos* y los *métodos químicos*, más tradicionales, y los *métodos biogeoquímicos* (bioremediación), más novedosos y todavía en período de desarrollo. Los métodos mecánicos empleados para la limpieza de piedra van desde el simple barrido de la superficie del material hasta el uso de ultrasonidos, abrasión con arena, limpieza con vapor, chorro de agua o láser –sólo para costras de yeso– (Salimbeni et al, 2000; Young et al, 2003; Rodríguez-Navarro, 2004).

Los métodos químicos se basan en el empleo de papetas para la aplicación de agua o mezclas hidroalcohólicas, a las que en ocasiones se añaden productos como tensoactivos (SDS), agentes quelantes (EDTA) o ácidos y álcalis en baja concentración (ácido fluorhídrico, ácido oxálico, hidróxido sódico), que tienen como objeto disolver los precipitados salinos de la superficie del material o de la capa más

externa del mismo (Cappitelli et al, 2007; Young et al, 2003).

Los métodos mecánicos fueron los primeros en ser utilizados para la limpieza de piedra ornamental. Se caracterizan por ser bastante agresivos con el sustrato original, provocando un incremento importante de la porosidad del material que hace que aumente la succión de agua por parte de la piedra; asimismo, originan la pérdida de los detalles esculpidos en las zonas más labradas. Por esto, fueron reemplazados por métodos que tratan de disolver los productos depositados en la superficie de los materiales. Los métodos químicos, aunque menos agresivos que los puramente mecánicos, presentan como principal desventaja la aparición, en ocasiones, de residuos y manchas (cambios de color), así como la disolución de parte del sustrato y el afectar negativamente al movimiento de sales dentro del sistema poroso (Young et al 2003; Webster y May, 2006).

En la actualidad, hay una tendencia cada vez más fuerte al uso de microorganismos, tradicionalmente asociados a procesos de deterioro de materiales pétreos (biodeterioro), para la limpieza de superficies que presentan depósitos de sales, fundamentalmente sulfatos y nitratos (Webster y May, 2006). Estos métodos de biorremediación han sido ensayados con éxito fundamentalmente en mármoles (Cappitelli et al, 2007; Ranalli et al,

1996). Están basados en el uso de bacterias sulfato- (género *Desulfovibrio*) y nitrato-reductoras (género *Pseudomonas*) para la reducción de los aniones sulfato y nitrato presentes en el sistema poroso de la piedra. Los sulfatos son reducidos a sulfuro de hidrógeno, mientras que los nitratos son reducidos a óxido nitroso o nitrógeno (todos ellos gaseosos) (Fernandes, 2006). Aunque los resultados preliminares son prometedores y los organismos capaces de llevar a cabo estos procesos son conocidos, existen una serie de riesgos derivados de la aplicación de medios de cultivo a edificios y su efecto sobre otras colonias naturalmente presentes en los mismos o de la generación de subproductos del metabolismo de las bacterias (formación de sulfitos en el caso de las bacterias sulfato-reductoras - Fernandes, 2006-) que pueden hacer inviable la aplicación de estos tratamientos en casos prácticos. En cualquier caso, es necesario continuar trabajando en este campo para determinar la viabilidad de tales tratamientos.

La poca eficacia o la inviabilidad de gran parte de los métodos de tratamiento de materiales ornamentales afectados por sales antes señalados, fue el motivo principal que motivó el desarrollo de este trabajo de investigación en el que se estudió la posibilidad de utilizar inhibidores de cristalización como nuevo método de conservación de rocas ornamentales afectadas por daño salino.

### 8.1.2. *Diagnos de problemas en el Monasterio de San Jerónimo*

El estudio de los fenómenos de alteración de la calcarenita de Santa Pudicia (Capítulo 3) ha revelado que la cristalización de sales es el principal mecanismo causante de la fragmentación, pérdidas de material y desplazados observados. Los daños se concentran tanto en el exterior como en el interior del muro del ábside, a ambos lados del mismo, así como en las pinturas murales y esculturas situadas a la izquierda del altar mayor, en el cuerpo superior.

La sal mayoritariamente detectada fue sulfato magnésico (epsomita -  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ - y hexahidrita - $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ -, según la época del año). Otras fases encontradas fueron sulfato sódico (mirabilita,  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ ) y sulfato cálcico (yeso,  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) y, en menores proporciones, nitrato sódico y cloruro potásico. Los cambios entre fases hidratadas de una misma sal se deben a las importantes oscilaciones en la humedad en el interior del edificio, consecuencia del alto grado de intercambio de aire con el exterior.

Se seleccionó un área piloto para la monitorización de daños y análisis de sales, así como para el ensayo del tratamiento mediante inhibidores de cristalización. Esta zona está situada a la derecha del altar mayor y presenta importantes daños en las pinturas murales que la recubren (se han perdido totalmente, quedando sólo una

pequeña área decorada en la base), así como en los sillares de calcarenita sobre los que estaban aplicadas las pinturas. La principal fuente de humedad en esta zona parece ser el ascenso capilar de agua del subsuelo, aunque hay evidencias de otras fuentes secundarias, como pueden ser la infiltración de agua de riego del patio adyacente o de la limpieza de suelos.

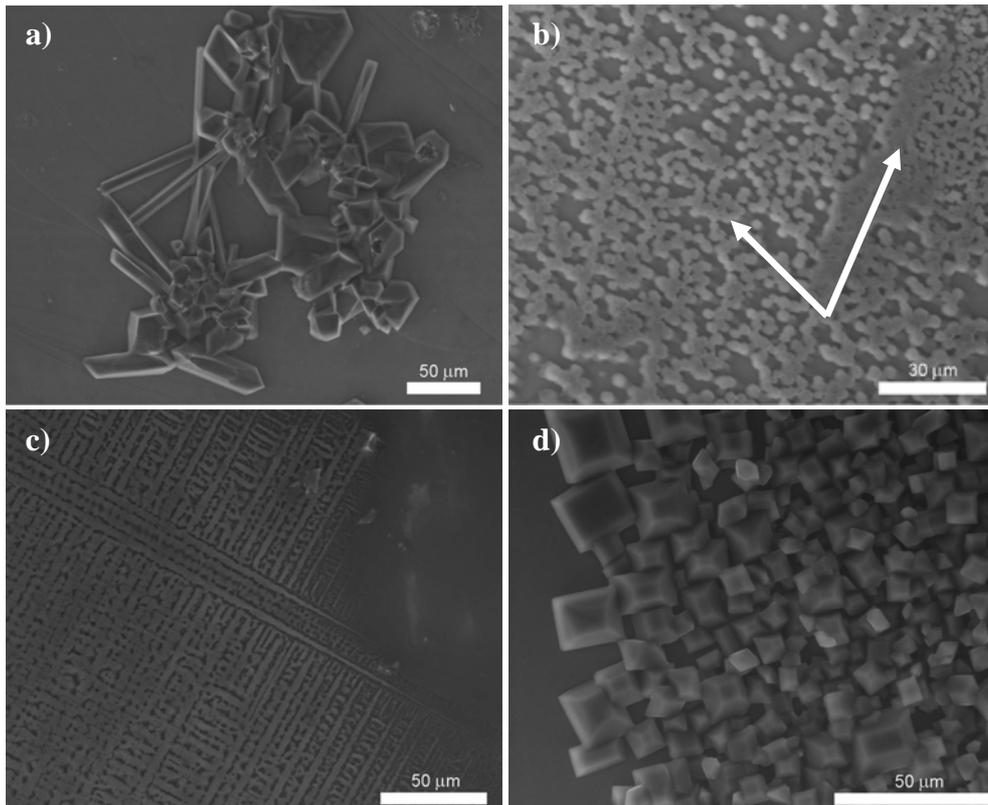
### 8.1.3. Selección del tratamiento: ensayos de laboratorio

Los experimentos de cristalización de sales en cristalizadores de vidrio y en probetas de calcarenita (descritos en los Capítulos 4, 5 y 6), permitieron realizar una selección de los inhibidores de cristalización más efectivos según el tipo de sal estudiada, así como las condiciones (pH y concentración) más adecuadas para su aplicación. Así, tanto para el caso del sulfato magnésico, que es la sal más abundante tanto en el Monasterio (y en la zona piloto seleccionada) como en otros edificios estudiados de Granada capital (Iglesia del Sagrario, Catedral de Granada, Hospital Real), como para el caso del sulfato sódico, que aunque en menor cantidad, aparece en los edificios estudiados, se escogió como compuesto más efectivo el DTPMP. El tratamiento aplicado es una solución acuosa de este compuesto, en una concentración de 0.01 M (compromiso entre efectividad del inhibidor y cantidad de producto utilizada) y a un

pH de 8 (máxima inhibición). El pH fue ajustado utilizando NaOH.

Sin embargo, y debido a la no correspondencia entre los ensayos en cristalizadores de vidrio y los ensayos en probetas de piedra, se planteó la hipótesis de una posible adsorción de los aditivos en el sustrato pétreo, que retiraría aditivo de la solución y promovería la cristalización de las sales a baja sobresaturación. Este modelo fue corroborado por los experimentos de AFM (presentados en el capítulo 7), en los que se observa directamente la formación de esta capa de fosfonato, así como por una serie de ensayos de cristalización de sulfato sódico sobre superficies  $\{10\bar{1}4\}$  de Espato de Islandia llevados a cabo *in situ* en la cámara del ESEM, en presencia y ausencia de DTPMP.

En estos ensayos se observó como, en ausencia de aditivo, precipitaban cristales de mirabilita orientados de forma aleatoria (Figura 8.1a) sobre las superficies de exfoliación de la calcita; no se observó que ninguna cara en particular se desarrollara paralelamente a las superficies  $\{10\bar{1}4\}$  del sustrato ni que los cristales se distribuyeran según una dirección preferencial. Sin embargo, en presencia de DTPMP 0.01 M (y a un pH de 8), se observó (en la mayoría de los casos) la precipitación directa de tenardita, con morfologías redondeadas (Figuras 8.1b y 8.1c). Los cristales de tenardita aparecen alineados según los escalones de crecimiento de la calcita y en una di-



**Figura 8.1.** Imágenes de ESEM de cristales de sulfato sódico precipitados a) en ausencia de aditivo y b),c),d) en presencia de DTPMP sobre superficies  $\{10\bar{1}4\}$  de Espato de Islandia *in situ* en la cámara del microscopio: a) cristales de mirabilita distribuidos al azar sobre las superficies de exfoliación de la calcita; b) tenardita; c) cristales de tenardita agrupados de forma orientada; d) cristales de mirabilita con los planos  $\{001\}$  paralelos a los  $\{10\bar{1}4\}$ .

rección que forma un ángulo de  $73^\circ$  con dichos escalones. Este ángulo se aproxima bastante al formado por las direcciones  $[\bar{4}41]$  y su equivalente  $[48\bar{1}]$  ( $75^\circ$ ). Esta es una de las PBCs de las caras  $\{10\bar{1}4\}$  de la calcita, cuya estructura se recoge en la Figura 8.2. En el caso de la tenardita, parece ser que la interacción con el aditivo tiene lugar mediante enlaces entre los grupos funcionales desprotonados ( $\text{PO}_3^{2-}$ ) y

los cationes  $\text{Na}^+$ . La Tabla 8.1 recoge una comparación de las distancias Na-Na en distintas caras de la tenardita y las distancias O-O en el DTPMP, y pone de manifiesto que existe una gran afinidad estructural entre el DTPMP y la tenardita. Las moléculas de aditivo no adsorbidas estarían presumiblemente en solución formando enlaces de hidrógeno con los clusters de mirabilita, inhibiendo su cristalización (ver capítulo 4). La distribución

de la tenardita (precipitada en presencia de inhibidor) orientada paralela a las PBCs de la calcita sugiere que las moléculas de DTPMP estarían adsorbidas a lo largo de estas direcciones, posiblemente formando enlaces con los átomos de calcio de la superficie de la calcita.

Sin embargo, merece la pena indicar que en algunos de los experimentos precipitó mirabilita (Figura 8.1d). En este caso, en contraste con lo ocu-

rrido en ausencia del aditivo, los cristales crecen de forma compacta sobre las superficies de calcita con los planos  $\{001\}$  paralelos a las caras  $\{10\bar{1}4\}$  de la calcita, pero sin alinearse según una dirección aparente. Estos planos de la mirabilita son planos de alta densidad de moléculas de agua (Figura 8.3), por lo que hay múltiples posibilidades de enlace de hidrógeno de los grupos de aditivo desprotonados a estas superficies (mecanismo que pa-

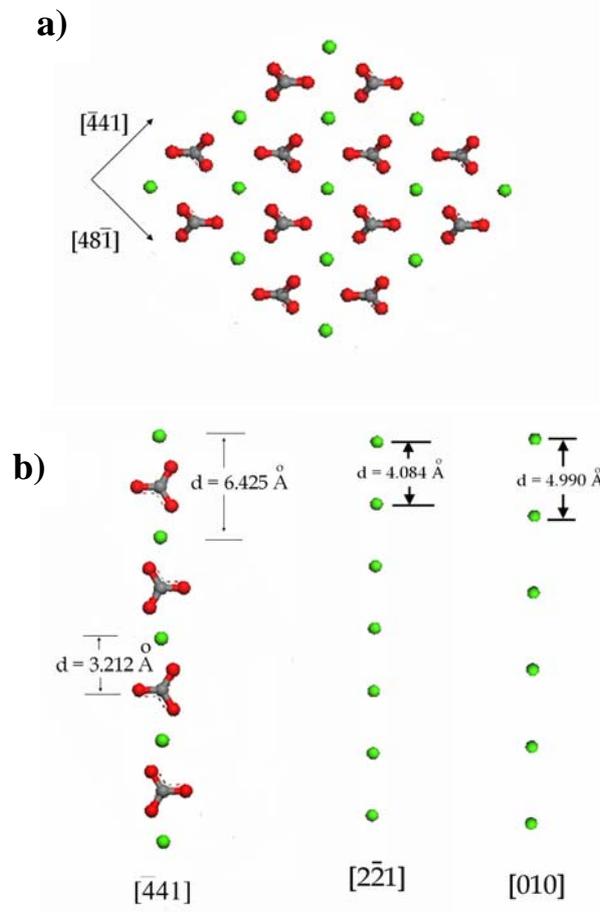
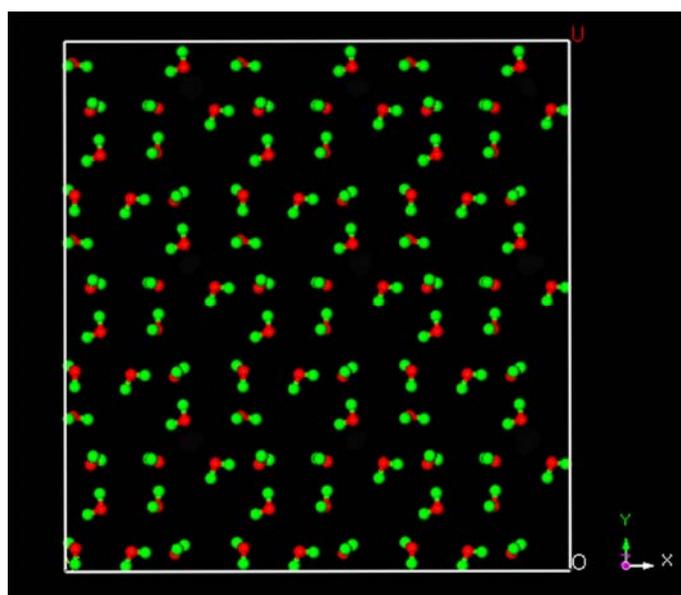


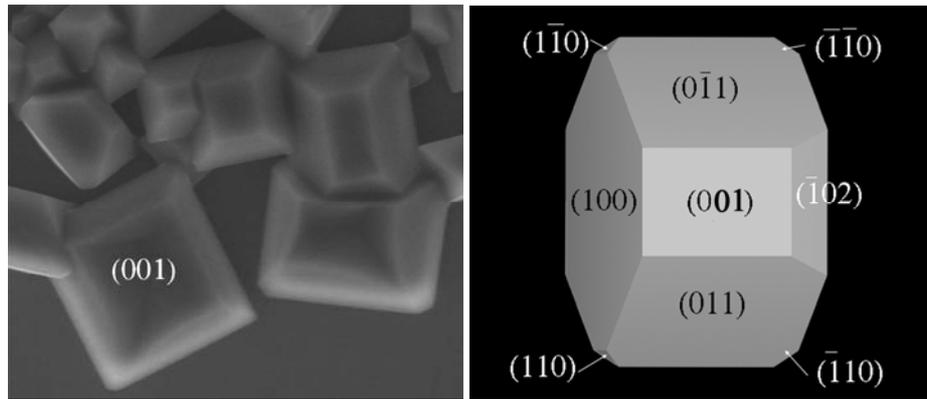
Figura 8.2. (a) Estructura de la cara  $\{10\bar{1}4\}$  de la calcita y (b) de las PBCs en la misma.

**Tabla 8.1.** Distancias (Å) Na-Na en los planos de la tenardita y distancias O-O en los grupos  $\text{PO}_3^{2-}$  de DTPMP<sup>8-</sup> (sólo se han indicado las distancias O-O que coinciden con menos de un 1% de diferencia; la nomenclatura de los oxígenos se refiere a la Figura 4.9c).

	<i>Tenardita</i>	<i>DTPMP<sup>8-</sup></i>
<b>(010)</b>	3.167	3.179 (O39-O12)
	3.712	
	5.719	5.815 (O33-O52)
<b>(111)</b>	5.719	5.815 (O33-O52)
	6.815	6.843 (O25-O11)
	9.815	9.754 (O33-O36)
<b>(011)</b>	4.200	
	5.863	5.815 (O33-O52)
	5.901	5.815 (O33-O52)
	9.815	9.754 (O33-O36)



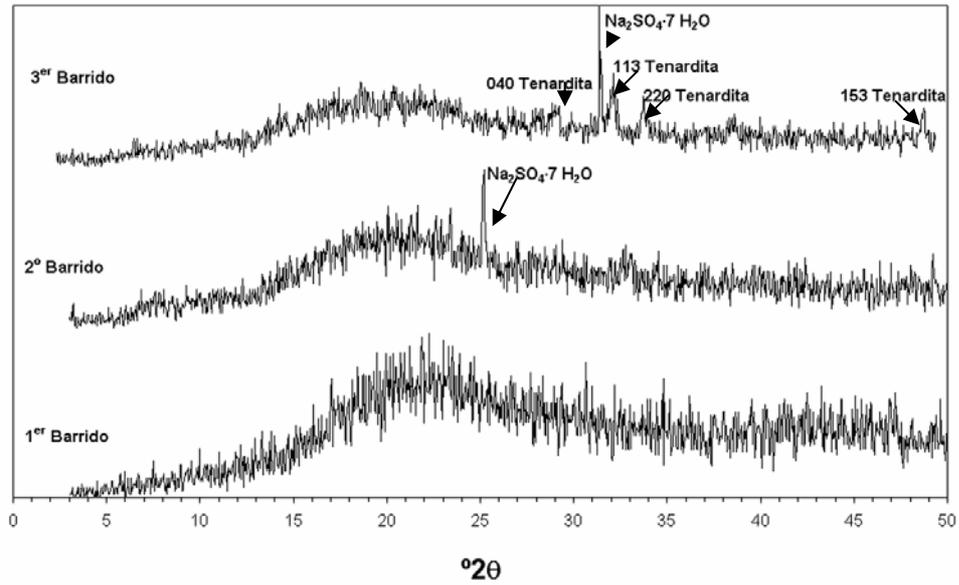
**Figura 8.3.** Distribución de las moléculas de agua en la cara (001) de la mirabilita (se han representado tres celdillas).



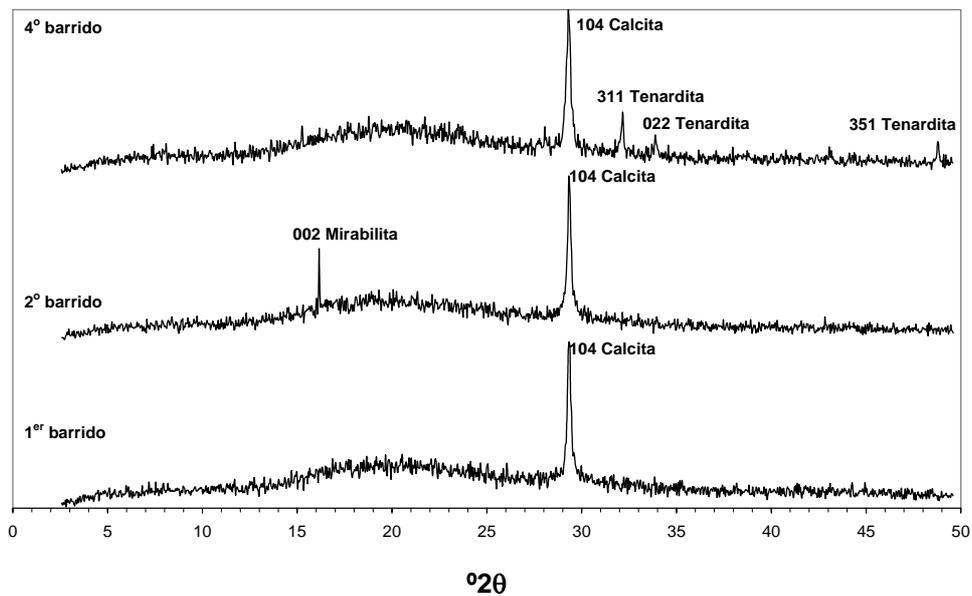
**Figura 8.4.** Detalle de la morfología de los cristales de mirabilita a) obtenidos in situ en la cámara del ESEM en presencia de 0.01 M DTPMP (pH 8) y b) simulada mediante Cerius<sup>2</sup> usando el algoritmo BFDH (reducción de la velocidad de crecimiento de la cara (020); la morfología original aparece en el capítulo 4).

rece ser el que fundamentalmente gobierna la interacción DTPMP-mirabilita). Por ello no existe una dirección de alineación preferencial. Mediante simulación utilizando Cerius<sup>2</sup> se han obtenido morfologías (calculadas mediante el método BFDH, ver capítulos anteriores) muy similares a las observadas experimentalmente (Figura 8.4) que confirman que la mirabilita crece con los planos (001) orientados paralelamente a la superficie de la calcita. La adsorción de DTPMP<sup>8-</sup> sobre la calcita limitaría geoméricamente la posible adsorción mediante enlaces entre grupos funcionales y cationes sodio en la cara (100) (ver Capítulo 4), por lo que se favorecería la adsorción no específica mediante enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua de la cara (001). Esto fue confirmado mediante XRD. Se depositaron gotas de solución saturada de sulfato sódico con y sin

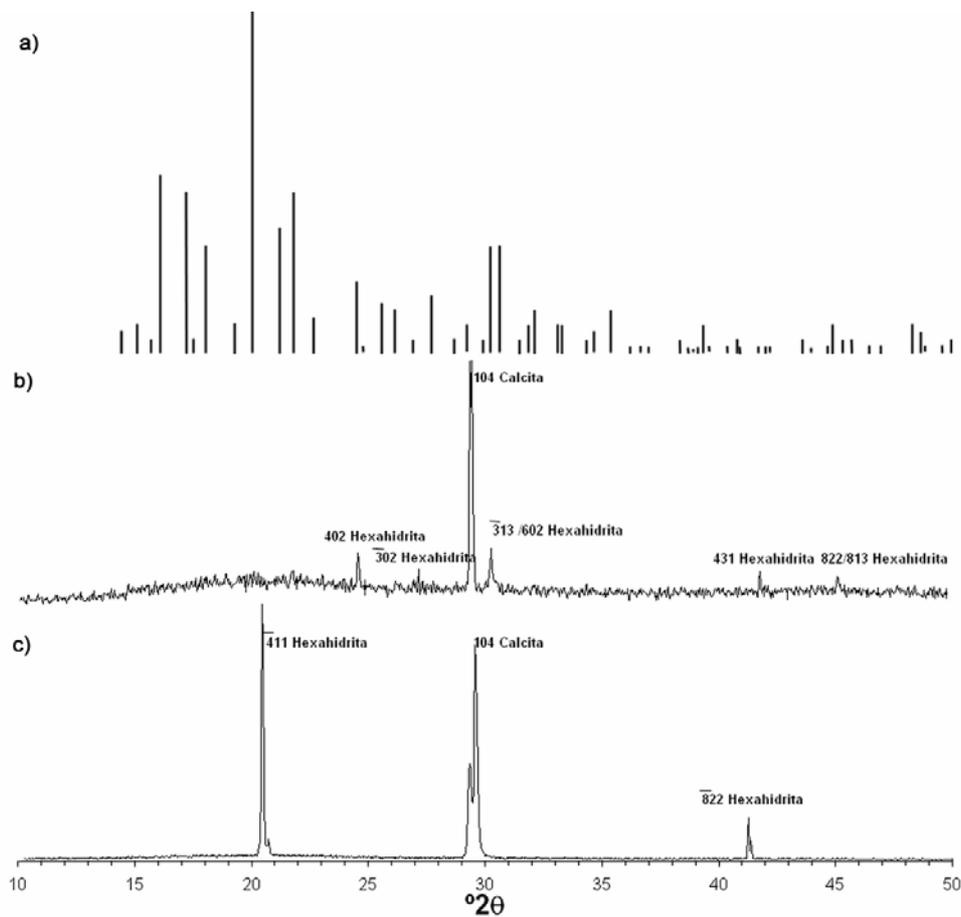
DTPMP (0.01 M, pH 8) sobre monocristales de calcita (orientados según los planos  $(10\bar{1}4)$ ) y se llevaron a cabo registros de XRD. En el caso de la solución control, sin aditivo, precipitó inicialmente la fase metaestable,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , que se deshidrató a tenardita (Figura 8.5). En presencia de DTPMP, precipitaron cristales de mirabilita orientados con las caras (001) dispuestas paralelamente a la cara  $(10\bar{1}4)$  de la calcita, como indica la aparición de la reflexión 002 de la mirabilita en el diagrama de difracción (Figura 8.6). Posteriormente, estos cristales se deshidrataron, originándose cristales de tenardita que estaban dispuestos al azar, como se deduce del diagrama de difracción de rayos X en el que aparecen picos de difracción de distintas caras de la tenardita (Figura 8.6). Esto es congruente con una transformación mirabilita-tenardita no to-



**Figura 8.5** Diagramas de XRD de cristales de sulfato sódico precipitados in situ en la cámara del difractómetro a partir de gotas de solución saturada depositadas sobre caras (10 $\bar{1}$ 4) de monocristales de calcita (tiempo de barrido ~ 8 minutos).



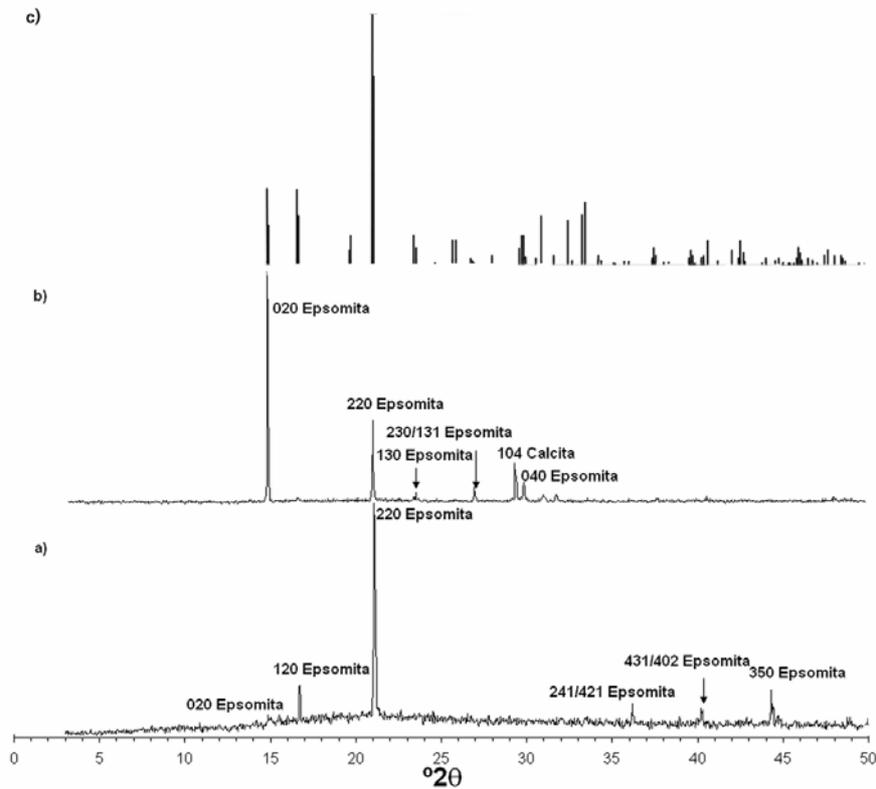
**Figura 8.6** Diagramas de XRD de cristales de sulfato sódico precipitados in situ en la cámara del difractómetro a partir de gotas de solución saturada con DTPMP 0.01 M (pH 8) depositadas sobre caras (10 $\bar{1}$ 4) de monocristales de calcita (tiempo de barrido ~ 8 minutos).



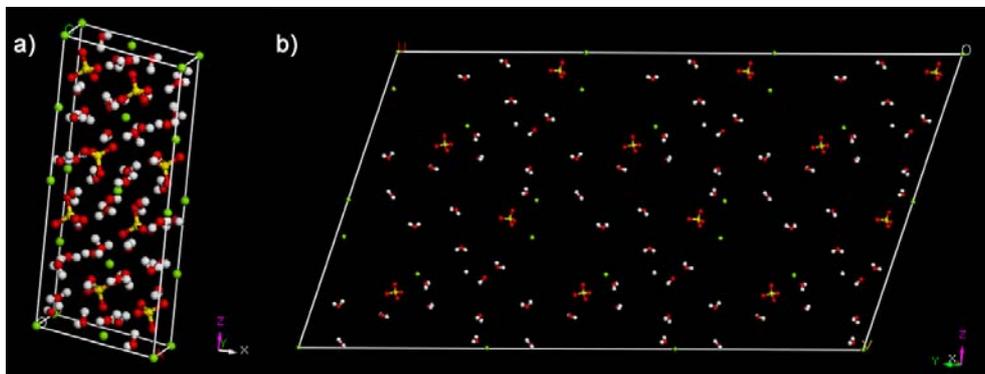
**Figura 8.7** Diagramas de XRD de cristales de hexahidrita.. a) Ficha ASTM de polvo desorientado de la hexahidrita; XRD de los cristales precipitados sobre la cara  $(10\bar{1}4)$  de monocristales de calcita, a partir de gotas de solución saturada, in situ, en la cámara del difractómetro b) en ausencia y c) en presencia de DTPMP 0.01 M (pH 8) ( $T= 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; HR = 40 %)

potáctica. En resumen, estos experimentos muestran como los cristales de sulfato sódico crecen, en presencia de aditivos, de una forma orientada sobre el sustrato calcítico, lo que está de acuerdo con la hipótesis de que su nucleación es promovida por la existencia de una plantilla de moléculas de DTPMP adsorbidas sobre la cara  $(10\bar{1}4)_{\text{calcita}}$ , que potencian la interacción sustrato-cristal. Los resultados

serían extensibles al caso del sulfato magnésico, que también presenta alta afinidad estructural con el DTPMP. Sin embargo, la cristalización de sulfato magnésico no se pudo observar en el ESEM ya que éste precipita sobre la calcita en forma de un agregado nanocristalino en el que no es posible distinguir formas cristalinas. Los experimentos de cristalización in situ se llevaron a cabo en la cámara del di-



**Figura 8.8** Diagramas de XRD de cristales de sulfato magnésico precipitados sobre la cara  $(10\bar{1}4)$  de monocristales de calcita a partir de gotas de solución saturada, in situ, en la cámara del difractómetro; a) en ausencia; b) en presencia de DTPMP 0.01 M (pH 8) (( $T= 16\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; HR = 50 %); c) ficha ASTM de la epsomita.



**Figura 8.9** a) Celdilla unidad de la hexahidrita ( $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). b) Distribución de moléculas de agua, grupos sulfato y átomos de magnesio en la cara  $(\bar{4}11)$  de la hexahidrita (se han representado 6 celdillas unidad). Leyenda: (rojo) O; (blanco) H; (verde) Mg; (amarillo) S.

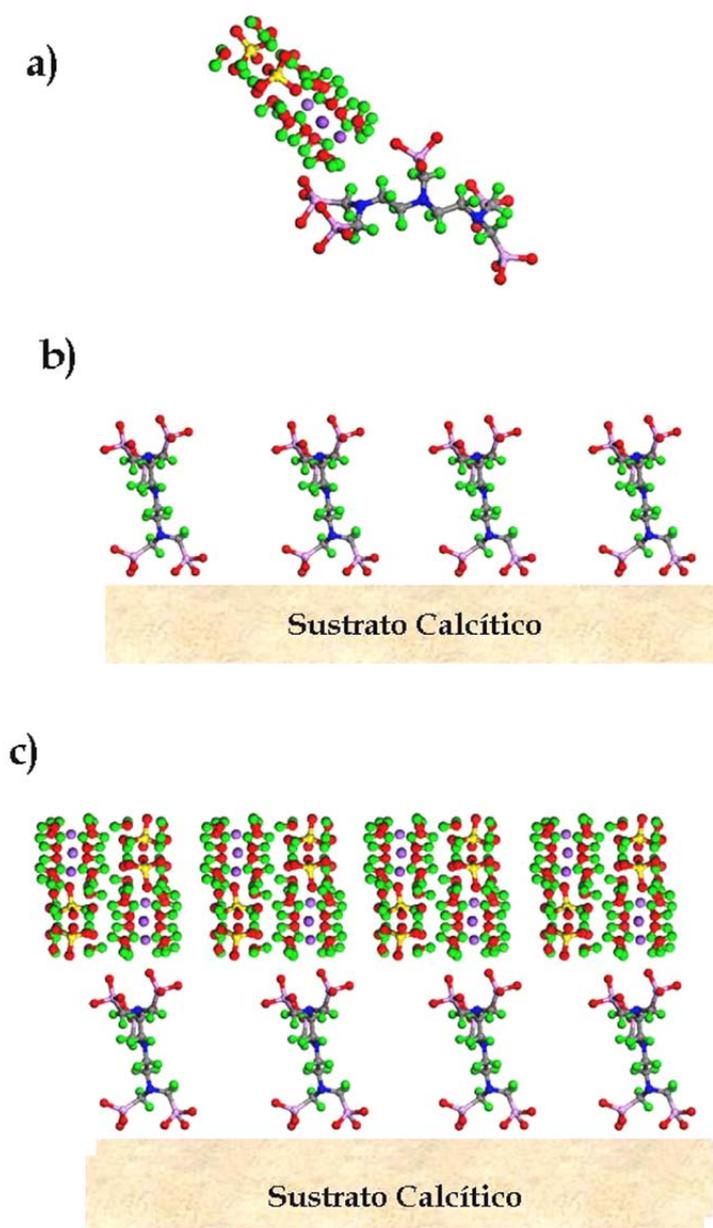
fractómetro, dejando evaporar una gota de solución saturada de sulfato magnésico (con y sin aditivo) depositadas sobre la cara  $(10\bar{1}4)$  de monocristales de calcita. Dichos experimentos se realizaron en dos condiciones diferentes de temperatura y humedad relativa. A  $25^{\circ}\text{C}$  y  $40\%$  HR, se observó la precipitación directa de hexahidrita sobre el cristal de calcita en ausencia y en presencia del DTPMP (Figura 8.7). En presencia del aditivo, los cristales de hexahidrita se orientan con los planos  $\{\bar{4}11\}$  paralelos al plano  $(10\bar{1}4)$  de la calcita, como muestra el importante aumento de la intensidad del pico correspondiente a la reflexión  $\bar{4}11$  de la hexahidrita. A  $16^{\circ}\text{C}$  y  $50\%$  HR, precipitó directamente epsomita, en ausencia y en presencia de aditivo. En el control, la epsomita presenta un diagrama de difracción es muy similar al diagrama de polvo desorientado de la epsomita (Figura 8.8c), lo que indica que no hay una orientación preferencial de los cristales sobre las cara  $(10\bar{1}4)$  del monocristal de calcita. En el caso de los cristales precipitados en presencia de DTPMP, se observó un aumento considerable en la intensidad de la reflexión  $020$  de la epsomita en comparación con el resto de los picos (Figura 8.8).

Estos resultados demuestran que el DTPMP adsorbido sobre la superficie de la calcita promueve la cristalización orientada tanto de hexahidrita

como de epsomita. El hecho de que en ambos casos se observe la cristalización orientada en presencia del aditivo sugiere que la interacción aditivo-sulfato magnésico es inespecífica, y tiene lugar posiblemente mediante la formación de enlaces de Hidrógeno entre los grupos funcionales del aditivo y las moléculas del agua de hidratación de las distintas fases observadas. En el caso de la hexahidrita los planos  $(\bar{4}11)$  presentan una elevada densidad de moléculas de agua, como se observa en la Figura 8.9. Lo mismo cabe decir de los planos  $(010)$ , en el caso de la epsomita (ver Capítulo 5). Es por ello que, en ambos casos, se potencia la interacción entre DTPMP y tales planos mediante enlaces de Hidrógeno. En el caso del nitrato sódico, la clara afinidad estructural con la calcita (tratada en el Capítulo 6) hace que este efecto plantilla se dé de forma natural, lo que parece enmascarar el efecto plantilla de los aditivos.

## 8.2. MODELO GENERAL DE INTERACCIÓN ADITIVO-SUSTRATO-SAL

Todos los resultados presentados hasta ahora permiten proponer un modelo (esquemático en la Figura 8.10) basado en la formación de plantillas de aditivos orgánicos sobre el sustrato pétreo que permite explicar la aparente discrepancia entre los resultados de los distintos tipos de experi-



**Figura 8.10.** Modelo propuesto para la interacción sulfatos-DTPMP-calcita: a) en solución, el DTPMP actúa como inhibidor de la cristalización mediante su adsorción por enlaces de hidrógeno al agua de hidratación (en este caso del cluster de mirabilita con tamaño inferior al radio crítico); b) cuando hay un sustrato calcítico presente, el aditivo se adsorbe a los iones  $\text{Ca}^{2+}$  de la superficie; c) la capa de aditivo actúa como plantilla para la cristalización del sulfato, que tiene lugar de forma orientada sobre el sustrato.

mentos y establecer una teoría general sobre la interacción aditivo orgánico-sal-sustrato pétreo. Algunos aditivos (como es el caso del DTPMP) actúan como inhibidores de la cristalización de epsomita o de mirabilita cuando están libres en solución (ensayos de cristalización macroscópicos), debido a su afinidad estructural con ambas fases cristalinas, afinidad que le permite adsorberse sobre caras específicas de dichos cristales, reduciendo su velocidad de crecimiento. Sin embargo, en presencia de la piedra calcárea, parecen promover el crecimiento de subflorescencias reduciendo el daño al soporte pétreo. Esto se debe a que, en presencia de superficies calcíticas, las moléculas de DTPMP se adsorben sobre ellas, modificando sustancialmente la interacción y ajuste estructural entre el sustrato y la fase salina que nuclea. Debido a la afinidad estructural entre DTPMP y estos sulfatos, la adsorción del DTPMP tanto en la calcita como en estos cristales, reduce la energía interfacial cristal-sustrato e iguala la energía (tensión) interfacial sustrato-solución y núcleo-solución. En conjunto, estos dos efectos se manifiestan como una interacción más fuerte y un mejor ajuste estructural entre la calcita y las sales, lo que implica una reducción de la barrera de nucleación (Liu, 2001). Los cristales crecen en la superficie del sustrato, de una forma orientada y compacta. La reducción de la barrera de nucleación aumenta la velocidad de nucleación,

teniendo lugar ésta a más baja sobresaturación que en ausencia de aditivos. Este modelo es ampliamente aceptado en el campo de la biomineralización para explicar la nucleación heterogénea de fases minerales asistida por macromoléculas orgánicas (Jiang et al, 2005). Según la relación, expuesta con anterioridad en esta tesis, entre la presión de cristalización y la sobresaturación (ecuación de Correns), al reducirse la sobresaturación crítica, la presión de cristalización es menor, y por tanto el daño (físico) al sustrato es reducido. Por otro lado, y tal y como se vio en el Capítulo 7, la adsorción del aditivo sobre la superficie calcítica contribuye a una reducción de la alteración química debida a las sales en solución.

### 8.3. ENSAYO Y EVALUACIÓN DEL TRATAMIENTO IN SITU

Se escogieron dos zonas dentro del área piloto con una cantidad similar de eflorescencias y una distribución de sales parecidas (detectada visualmente) para el ensayo del tratamiento propuesto. Estas áreas estaban situadas a una altura comprendida entre 100 y 150 cm (Figura 8.11a). Las áreas seleccionadas fueron pulverizadas con agua desionizada (solución control) y la solución anteriormente mencionada, hasta que se observó una saturación de las mismas (100 mL y 160 mL para la zona control y la tratada, respectivamente).

**Tabla 8.2.** Cantidad de eflorescencias y material desprendido en las áreas seleccionadas para la aplicación del tratamiento con inhibidores *in situ*.

<i>Área de control</i>				
	<i>Eflorescencias recogidas, mg/cm<sup>2</sup></i>	<i>Eflorescencias secas, mg/cm<sup>2</sup></i>	<i>Material insoluble, mg/cm<sup>2</sup></i>	<i>Sales, mg/cm<sup>2</sup></i>
<i>Junio 2006 (antes trat.)</i>	19.20	13.45	3.20	10.21
<i>Enero 2007</i>	0.73	0.59	0.40	0.19
<i>Octubre 2007</i>	2.67	1.76	0.35	1.40

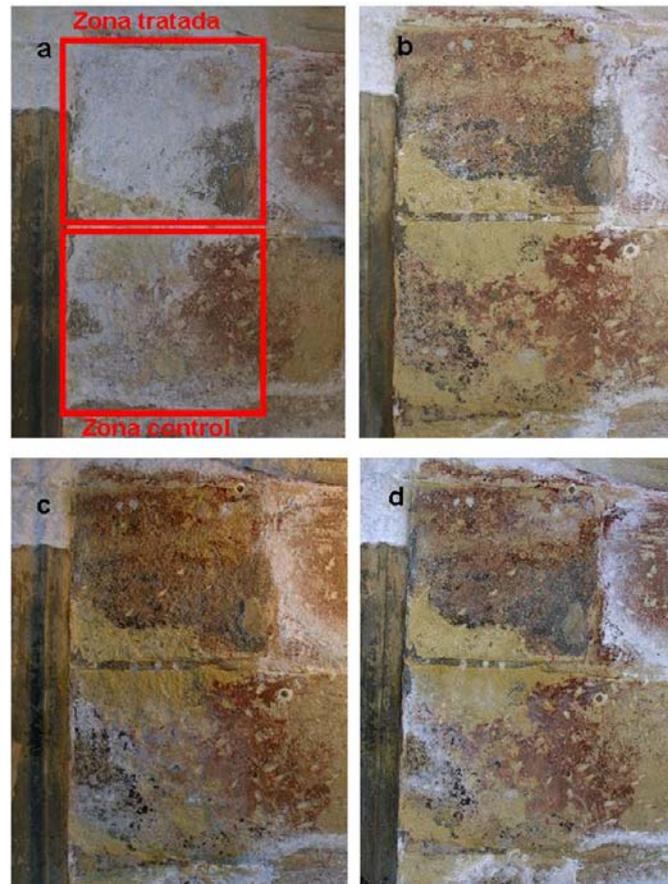
  

<i>Área tratada</i>				
	<i>Eflorescencias recogidas, mg/cm<sup>2</sup></i>	<i>Eflorescencias secas, mg/cm<sup>2</sup></i>	<i>Material insoluble, mg/cm<sup>2</sup></i>	<i>Sales, mg/cm<sup>2</sup></i>
<i>Junio 2006 (antes trat.)</i>	20.40	13.67	1.77	11.69
<i>Enero 2007</i>	0.43	0.39	0.24	0.15
<i>Octubre 2007</i>	0.37	0.30	0.15	0.13

Previamente, el área seleccionada para la aplicación del tratamiento se inspeccionó visualmente y se registró la evolución de las eflorescencias. Se cepillaron las eflorescencias de la superficie y se cuantificó la cantidad de sales y la pérdida de material (material insoluble). Las sales se analizaron mediante difracción de Rayos X y, de nuevo, epsomita y yeso fueron las principales fases encontradas. Las medidas de peso de las sales recogidas demostraron que ambas zonas tienen, como visualmente se detectó, una densidad de sales similar (Tabla 8.2). El programa para la aplicación del tratamiento fue el siguiente:

Junio 2006 - Primera aplicación  
 Octubre 2006 - Segunda aplicación  
 Enero 2007 - Tercera aplicación

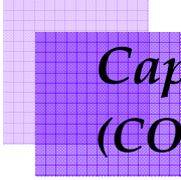
Tras el tratamiento, se observó un incremento de la cantidad de eflorescencias desarrolladas en la zona control comparada con la zona en la que se aplicó el tratamiento (Figuras 8.11b, 8.11c y 8.11d). Esto se confirmó transcurridos seis meses mediante la pesada del material cepillado de la superficie en ambas zonas (Tabla 8.2). Asimismo, la pérdida de material (piedra) se redujo un 45 % en la zona tratada. Por lo tanto, se deduce que la presencia del aditivo redujo el daño al sustrato a largo plazo. De nuevo, estos resultados están de acuerdo con los ensayos de laboratorio realizados en piedra así como con el modelo propuesto de interacción sustrato-sal-aditivos orgánicos. El efecto podría ser no sólo de protección frente al deterioro puramente físico del material (debido a la presión de cristalización),



**Figura 8.11.** Evolución de las eflorescencias en el área seleccionada para la aplicación del tratamiento: a) antes de la aplicación (Junio 2006); b) después de la primera aplicación, en Octubre 2006; c) después de la tercera aplicación, en Enero de 2007 y d) Octubre 2007.

sino que, la capa organofosfonada formada parece proteger la superficie de calcita frente a la disolución (deterioro químico), según han revelado los estudios de la disolución de calcita (experimentos macroscópicos - reactores discontinuos- y microscópicos - AFM). Los compuestos con grupos fosfonato y distintos tipos de metales (principalmente divalentes) forman comúnmente capas de un material

híbrido orgánico / inorgánico (Demadis et al, 2005). Estas capas son utilizadas como películas protectoras de metales para evitar su corrosión (Demadis et al, 2005; Nakayama, 2000). Su comportamiento en este caso sería similar, formando una capa de un material híbrido Ca-DTPMP que pasivaría la superficie de la calcita frente a la reacción de disolución.



*Capítulo 9. CONCLUSIONES*  
**(CONCLUSIONS)**



## 9. CONCLUSIONES

*Deterioro físico debido a la cristalización de sales: papel de las propiedades físicas de las disoluciones y del patrón de cristalización*

Tanto el sulfato sódico como el sulfato magnésico son sales extremadamente dañinas, como han puesto de manifiesto tanto las observaciones en el monumento (Monasterio de San Jerónimo) como los ensayos de laboratorio. Mientras el mecanismo de deterioro en el caso del sulfato sódico consiste en el desprendimiento de sucesivas capas de piedra, la cristalización del sulfato magnésico induce la formación y propagación de grietas dentro del material poroso. La notable variación en el tipo de daño causado por estas sales se debe fundamentalmente a diferencias en sus patrones de cristalización (a igualdad de HR y T, así como de soporte poroso; calcarenita de Santa Pudia). Las propiedades físicas de la disolución salina (densidad, tensión superficial y, especialmente, viscosidad) tienen un efecto crítico en la dinámica de flujo y en la evaporación dentro de la piedra y, por tanto, en el lugar y en el tipo de poros en que ocurre la cristalización, así como en el daño resultante al sustrato poroso. Unas velocidades de flujo altas dan lugar a la cristalización dentro de la piedra cerca de la superficie en los poros más grandes, o sobre ésta, como eflorescencias. Este es el caso del sulfato sódico. Como resultado de una

velocidad de flujo baja dentro del material poroso, la cristalización tiene lugar dentro de la piedra tanto en los poros grandes como en los pequeños, como es el caso del sulfato magnésico. La cristalización masiva en la superficie de la piedra reduciría o minimizaría el daño al sustrato como consecuencia de la cristalización de sales. Esto puede conseguirse actuando no solo sobre los procesos de cristalización (es decir, aumentando los tiempos de inducción mediante el uso de inhibidores de cristalización), sino también en los procesos de transporte dentro de la piedra (es decir, incrementando la velocidad de flujo), pues ambos juegan un papel fundamental en el daño por sales. El uso de aditivos orgánicos que modifican los procesos de cristalización de sales (es decir, inhibidores de la cristalización) de forma que ésta tenga lugar en la superficie del material o bien en su interior a menor sobresaturación, reduciendo el daño al soporte debido a la cristalización de sales, podría verse complementado por el empleo de compuestos (como tensoactivos) que cambien el modelo de cristalización mediante una modificación de las propiedades de flujo o transporte de las disoluciones salinas dentro de materiales porosos.

En el caso de la cristalización de nitrato sódico, los daños aparentes al sustrato pétreo fueron menores en comparación con los daños causados

por los sulfatos estudiados. El crecimiento orientado de la nitratina sobre la calcita ( $(10\bar{1}2)_{\text{nitratina}} \parallel (10\bar{1}4)_{\text{calcita}}$ ,  $[010]_{\text{nitratina}} \parallel [010]_{\text{calcita}}$ ) podría explicar este daño limitado. Sin embargo, su posible efecto dañino en otro tipo de materiales (silíceos) o tras la repetición de ciclos hace necesaria la búsqueda de métodos que lo minimicen.

*Deterioro químico de materiales calcáreos: adsorción de cationes*

La combinación de experimentos macroscópicos (reactores discontinuos) y técnicas microscópicas (in situ AFM) permite una interpretación realista de la disolución de calcita por disoluciones salinas, en ausencia y presencia de aditivos, a fuerzas iónicas elevadas. La tasa de disolución de la calcita aumenta en presencia de disoluciones que contienen cationes alcalinos y alcalinotérreos, especialmente en el caso del  $\text{Mg}^{2+}$ . Aunque algunos trabajos han indicado que el  $\text{Mg}^{2+}$  actúa como inhibidor de la disolución de la calcita, los resultados expuestos demuestran que la calcita se disuelve más rápido y la cantidad de calcita disuelta aumenta con la concentración de  $\text{Mg}^{2+}$ . Este llamado "efecto salino", también descrito para otros minerales como el cuarzo, se debe principalmente a la interacción entre los cationes y las superficies de la calcita. Los cationes  $\text{Mg}^{2+}$  bloquean la propagación de los pozos de disolución mediante su incorporación en los sitios activos más pequeños de la superficie de la calcita

(esquinas aguda/aguda), siendo adsorbidos en los sitios  $>\text{CO}_3\text{H}^0$  de la superficie. Este proceso da lugar a la liberación de un protón, que reduce el pH de la disolución y, a su vez, promueve la disolución de la calcita. Se forman nuevos pozos de disolución dentro de los ya existentes y, por lo tanto, el proceso de disolución avanza perpendicularmente a la superficie expuesta a la disolución. Este modelo también puede aplicarse a la incorporación de  $\text{Na}^+$ , aunque los cationes monovalentes no se adsorben tan fuertemente en las superficies de calcita. El proceso global de disolución se ve aumentado en presencia de altas concentraciones de sulfato. La nucleación de pozos de disolución en defectos de la superficie de la calcita en presencia de  $\text{Mg}^{2+}$  ha sido estudiada mediante AFM en varios trabajos, pero en ellos no se daban datos de densidad de pozos de disolución o profundidades medias, especialmente para fuerzas iónicas elevadas. En conclusión, el ión  $\text{Mg}^{2+}$  inhibe la propagación de los pozos de disolución en las superficies de la calcita, pero este parámetro solo no es indicativo de la velocidad total de disolución, que de hecho, es aumentada en presencia tanto de  $\text{Mg}^{2+}$  como de  $\text{Na}^+$ .

*Modelo general para el deterioro por sales*

Aunque, como ha sido mencionado previamente en esta tesis, entre los mecanismos tradicionalmente propuestos para explicar el daño debido a

sales están la presión de cristalización, la presión de hidratación, expansión térmica, presión osmótica y disolución química, el deterioro por sales ha sido tradicionalmente considerado como un fenómeno puramente físico y la presión de cristalización ha sido estudiada como el mecanismo más relevante que causa tal deterioro. Sin embargo, esta investigación ha puesto de manifiesto que la disolución de los minerales constitutivos de las rocas contribuye de manera importante al proceso global de deterioro. Además, ambos fenómenos (físicos y químicos) están interrelacionados, y aunque varios autores han indicado que los procesos de disolución se ven potenciados por la disgregación física, pues aumenta el área del mineral expuesta a las disoluciones, la relación inversa también es posible, es decir, la disolución de los minerales de las rocas potencia el deterioro por sales debido exclusivamente a fenómenos físicos (presión de cristalización). Durante el contacto con las disoluciones salinas, se forman pozos de disolución en los granos minerales que pueden evolucionar hasta convertirse en microporos. Esta microporosidad en materiales no porosos o macroporosos da lugar a un incremento en la susceptibilidad de tales materiales frente al daño por sales, pues la repetición de ciclos de cristalización-disolución-reprecipitación dentro de tales poros causa daño debido a la presión de cristalización que ejerce un cristal cuando crece en un espacio confinado.

Este daño provoca la disgregación del material, que aumenta el área superficial y, como consecuencia, su reactividad. Por lo tanto, no es posible explicar el deterioro por sales como un fenómeno puramente físico o químico, pues ambos mecanismos están relacionados y potencian mutuamente sus efectos y el proceso global de deterioro.

Este nuevo modelo de daño por sales abre nuevas perspectivas para desarrollar y aplicar métodos más eficaces de conservación de materiales pétreos de uso en el Patrimonio Histórico-Artístico afectados por tal mecanismo de deterioro.

#### *Interacción entre aditivos orgánicos y sales en disolución*

Las características moleculares de ciertos aditivos como DTPMP y ATMP (es decir, sus dimensiones y configuración espacial, así como los grupos funcionales que forman parte de las moléculas de dichos aditivos, que incluyen tanto grupos fosfonato como grupos amino), los hacen potentes inhibidores de la precipitación de sulfato sódico y del sulfato magnésico (especialmente en el caso del DTPMP). Este efecto es fuertemente dependiente del pH (es decir, del grado de desprotonación de los grupos funcionales) y, en menor medida, de la concentración, tendiendo generalmente a aumentar su efectividad con el incremento en la concentración, especialmente en el caso del sulfato magnésico.

co. A medida que aumenta el pH, aumenta la capacidad inhibidora de los aditivos hasta pH en torno a 8.5. Sin embargo, para valores de pH superiores se observó una reducción en el grado de inhibición, posiblemente debido a un incremento en las fuerzas repulsivas entre las superficies de los cristales y los grupos funcionales de los aditivos. En el caso de los aditivos que presentaban mejores características inhibidoras, caso del ATMP y el DTPMP (sulfato sódico) o el DTPMP (sulfato magnésico), se observó que poseían un alto grado de afinidad estructural con las caras {100} de la mirabilita y las caras {110} de la epsomita, respectivamente. La adsorción de dichos aditivos en estas caras dio lugar a cambios en la morfología de los cristales de epsomita y mirabilita. A pH ácido, el DTPMP actúa como un potente inhibidor de la nucleación, en este caso de mirabilita, debido probablemente a la formación de enlaces de hidrógeno entre los átomos de nitrógeno protonados y las moléculas de agua de los clusters de mirabilita cuyas dimensiones están por debajo del radio crítico. Esto da lugar a la precipitación de tenardita, a muy alta sobresaturación, fase que sólo precipita directamente en condiciones de equilibrio a temperaturas superiores a 32.4 °C (Rodríguez-Navarro et al., 2000a).

Varios de los aditivos ensayados actuaron como inhibidores de la cristalización y el crecimiento de la epsomita. El sobredesarrollo de la forma {110} de la epsomita observado en

presencia de DTPMP, ATMP y PA confirma la posibilidad de la adsorción de los aditivos en esta cara. La adsorción de aditivos en las caras {010} de la epsomita y su consiguiente sobredesarrollo daría lugar a cristales con morfologías tabulares que se observaron también, aunque en menor proporción, en el caso del DTPMP y PA.

Los análisis de las superficies de los cristales de epsomita precipitados en ausencia y en presencia de aditivos mediante AFM sugieren que las moléculas de aditivo se adsorben en los bordes de los escalones de crecimiento de las caras (110), paralelos a la dirección [001]. Esta dirección se caracteriza por presentar una alta densidad lineal de moléculas de agua lo que, junto con los resultados de FTIR y del estudio cinético de la deshidratación de epsomita, indican que posiblemente, la interacción aditivo-epsomita tiene lugar mediante la formación de enlaces de hidrógeno.

El DTPMP parece ser el inhibidor de la nucleación y modificador de hábito de la epsomita más efectivo de entre los aditivos ensayados, porque además de establecer enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua de la epsomita, también muestra una alta afinidad estructural con los átomos de magnesio en las superficies {110} de la epsomita, como mostró la modelización molecular de la interacción DTPMP-epsomita.

En general, los fosfonatos parecen ser los aditivos más efectivos para el

control de la cristalización de la epsomita. El mecanismo de la interacción aditivo-epsomita parecer estar controlado por ciertos factores tales como el tamaño y carga de la molécula de aditivo y el ajuste estructural entre la molécula orgánica y la cara del cristal considerada. Sin embargo, el alto número de moléculas de agua en las caras {110} de la epsomita en comparación con otras caras del cristal hace que la interacción sea poco selectiva. Este elevado número de moléculas de agua da lugar a múltiples posibilidades de enlace entre la molécula del aditivo y la superficie del cristal, y por tanto el requerimiento de ajuste estructural lo cumplen distintos aditivos.

Estos resultados sugieren que los fosfonatos podrían ayudar a reducir el daño debido a sulfatos (sodio y magnesio) que afecta a los materiales porosos ornamentales utilizados en edificios o esculturas de interés histórico-artístico.

En el caso del nitrato sódico, ninguno de los aditivos seleccionados parece actuar como potente inhibidor de la cristalización. Sin embargo, algunos, en particular el ácido cítrico, actúan como promotores de la cristalización. Esto podría reducir el daño al soporte poroso, ya que la cristalización tendría lugar a más baja sobresaturación y por tanto la presión de cristalización generada es reducida.

#### *Interacción entre aditivos orgánicos y sales en presencia de un sustrato (calcita)*

En presencia de un sustrato, los aditivos que en disolución actuaban como potentes inhibidores de la cristalización de los sulfatos de sodio y magnesio actúan como promotores de la cristalización, un efecto que fue especialmente patente en el caso de la cristalización, en presencia de fosfonatos, de sulfato sódico en cristalizadores de vidrio con grasa de silicona o en el caso del sulfato magnésico en los ensayos de cristalización en piedra (calcarenita) y los ensayos *in situ* en zonas seleccionadas del Monasterio de San Jerónimo. Esto posiblemente se debe a la adsorción de compuestos organofosfonados en el sustrato formando una plantilla con los grupos funcionales dirigidos hacia el seno de la disolución. La formación de tal capa o plantilla sobre superficies calcáreas fue observada *in situ* e *in tempore* mediante AFM. Este efecto promueve la nucleación heterogénea de los sulfatos tal y como se observó al ESEM. Los aditivos ensayados podrían por tanto reducir o minimizar el daño debido a la cristalización de sales en piedra ornamental, pues reducen la sobresaturación crítica y, en consecuencia, la presión de cristalización asociada a la cristalización de tales sales, como se observó en los ensayos de laboratorio en piedra y en el área piloto del monumento. Adicionalmente, esta capa organofosfonada actúa como una barrera que protege las superficies mine-

rales frente a la disolución. Por lo tanto, el efecto de tales compuestos es positivo no solo desde el punto de vista del daño físico, sino también frente a la disolución inducida por sales.

En el caso del nitrato sódico, aditivos como el ácido cítrico, que actúa como promotor de la cristalización en disolución, podrían potenciar el efecto “natural” promotor de la cristalización ejercido por el sustrato calcítico.

*Estudio de la alteración por sales en el Monasterio de San Jerónimo*

El daño a los materiales constructivos y ornamentales del Monasterio de San Jerónimo, en particular la calcarenita de Santa Pudia, es debido fundamentalmente a la presencia de sales, en su mayoría sulfato magnésico, y humedad. El origen de las sales está en el subsuelo y en los mismos materiales originales (morteros con cal y/o árido dolomíticos). Esta sal aparece frecuentemente en otros edificios de interés histórico que presentan problemas de alteración de sales (Catedral de Granada, Iglesia del Sagrario y Hospital Real).

La metodología utilizada en esta tesis para el estudio de los problemas de sales del Monasterio de San Jerónimo (con realización de perfiles verticales de eflorescencias y de muestras de perforación a distintas profundidades, y análisis mediante XRD, IC y ESEM/EDX) resulta adecuada para caracterizar las sales y determinar su

posible origen, y es perfectamente extensible a cualquier otro edificio con problemas de deterioro.

*Uso de inhibidores de la cristalización para prevenir el daño por sales a materiales porosos ornamentales*

Los resultados de esta investigación, tanto de los ensayos de laboratorio como de la aplicación *in situ* del tratamiento propuesto basado en el uso de inhibidores de cristalización, indican que ciertos fosfonatos pueden ayudar a reducir el daño (tanto físico como químico) debido a sulfato sódico o magnésico que afecta a materiales porosos ornamentales, como las piedras utilizadas tanto en arquitectura como en escultura. Se propone, por tanto, que el uso de los fosfonatos descritos (ATMP y/o DTPMP) puede representar una herramienta viable en la minimización del daño debido a sulfatos (sódico y magnésico). Lo mismo podría decirse del uso de los ácidos carboxílicos como aditivos para minimizar los daños debido a la cristalización de nitrato sódico. Asimismo, desde un punto de vista práctico, orientado a la conservación, esta investigación propone una metodología a seguir para abordar el estudio de un problema de deterioro por sales y la selección del tipo de aditivo más adecuado para un sustrato y tipo de sal concreto. Esta metodología, consistente en el estudio primero del problema *in situ* (en el monumento) para a continuación realizar ensayos de labora-

torio que permitan seleccionar la concentración, pH y método de aplicación más adecuado, y finalmente volver al edificio para ensayar el tratamiento en áreas piloto, permite garantizar el éxito en la aplicación de este tipo de tratamiento.



# CONCLUSIONS

## *Physical weathering by salts: role of saline solution properties and crystallization pattern*

Both sodium and magnesium sulfate are extremely damaging salts, as has been observed in field and laboratory tests. While the mechanism of salt weathering by sodium sulfate consists in the detaching of successive stone layers, magnesium sulfate induces crack formation and propagation within the bulk stone. Differential damage created by sodium sulfate and magnesium sulfate is mainly due to differences in their crystallization pattern since we kept constant the environment variables (RH and T) and the porous support (Santa Pudia's limestone). The physical properties of the salt solution, i.e. density, surface tension, and, in particular, viscosity, have a critical effect on the dynamics of solution flow and evaporation within the stone, and therefore, on where crystallization occurs and in what kind of pores, as well as on the resulting damage to porous host materials. High flow rates lead to crystallization inside the stone in coarse pores. As a result of low flow rates within the porous network, crystallization takes place inside the stone in both small and big pores. Salt crystallization on stone surface as efflorescence would avoid/minimize stone damage. This can be achieved by acting not only on the crystallization process (i.e., in-

creasing induction times by the addition of crystallization inhibitors), but also in the solution transport process within the stone (i.e., high flow rates), as they both play a crucial role in salt damage.

The use of compounds that modify salt crystallization (i.e. crystallization inhibitors) so that it takes place on the stone surface or within the pore network at low supersaturation, thus reducing the damage to the stone support, may be complemented by compounds (such as surfactants) that influence salt crystallization pattern by modifying transport/flow properties of saline solutions inside porous materials may reduce salt damage in such building materials. These compounds may enhance the effect of crystallization inhibitors.

In the case of sodium nitrate crystallization, the damage to the stone support was lower than in the case of sulfates (Na and Mg). Oriented overgrowth of nitratine on calcite ( $(10\bar{1}2)_{\text{nitratine}} \parallel (10\bar{1}4)_{\text{calcite}}, [010]_{\text{nitratine}} \parallel [010]_{\text{calcite}}$ ) may account for this effect, as crystallization may occur at a low supersaturation due to the existence of a substrate with a very similar structure to that of the nucleating phase. However, it is important to look for new strategies that may reduce its possible damaging effects on different substrates (i.e. silicates) or

after a higher number of crystallization cycles.

*Salt-induced chemical weathering of calcite: Mg<sup>2+</sup> adsorption*

The combination of macroscopic tests (batch reactor dissolution experiments) and microscopic techniques (in situ AFM) enables a realistic interpretation of saline solutions-induced calcite dissolution in the presence and in the absence of crystallization inhibitors at high ionic strengths. Calcite dissolution is enhanced in the presence of solutions containing alkaline and alkaline-earth cations, especially in the case of Mg<sup>2+</sup>. Although previous papers have indicated that Mg<sup>2+</sup> plays a role as inhibitor of calcite dissolution, our results show that at high ionic strengths calcite dissolves faster and the amount dissolved increases with Mg<sup>2+</sup> concentration. This salt effect, as reported for other minerals (i.e. quartz), is mainly due to the interaction between cations and calcite surfaces. Mg<sup>2+</sup> blocks etch pit spreading by its incorporation in constrained kink sites in acute/acute corners, through adsorption on >CO<sub>3</sub>H<sup>0</sup> surface sites. This process results in the release of a proton, thereby reducing pH and fostering calcite dissolution. New etch pits are formed in turn within the previous ones and, hence, the dissolution process advances perpendicularly to the surface exposed to the solution. This model could be also applicable to Na<sup>+</sup> incorporation, al-

though monovalent cations do not adsorb so strongly onto carbonate surfaces. The overall dissolution process is enhanced by high sulfate concentrations. The nucleation of pits at point defects on flat terraces of calcite in the presence of Mg<sup>2+</sup> has been described and studied previously by AFM, but pit densities and average depth were frequently not reported, especially at high ionic strengths. In conclusion, as it is shown here, Mg<sup>2+</sup> does inhibit etch pit spreading rate in calcite surfaces, but this parameter alone is not indicative of the overall dissolution rate, which in fact is augmented in the presence of both Mg<sup>2+</sup> and Na<sup>+</sup> ions.

*General model for stone weathering due to salts*

Although, as it has been mentioned previously in this thesis, among the mechanisms traditionally proposed to explain salt damage, are crystallization pressure, hydration pressure, thermal expansion, osmotic pressure and chemical dissolution, salt decay has been considered mainly a physical process and crystallization pressure has been studied as the most relevant mechanism causing such decay. However, and as this research has revealed, rock-forming mineral dissolution contributes in an important proportion to the overall weathering process. Additionally, both phenomena are related, and although several authors have pointed out that

chemical processes are enhanced by physical disintegration because it increases mineral surface exposed to solutions, the reverse relation is also possible, that is to say, salt-induced mineral dissolution enhances salt weathering due exclusively to physical processes. During contact with saline solutions, dissolution pits are formed in mineral grains, that, eventually, become micropores. This microporosity development in non porous or macroporous materials leads to an increase in their susceptibility towards physical weathering, as the repetition of dissolution-crystallization cycles within such pores causes damage due to crystallization pressure exerted by the crystals growing in a confined space. This damage causes material disgregation, which increases surface area and, as a consequence, its reactivity. Therefore, it is not possible to explain salt weathering as a phenomenon purely physical or chemical, as both mechanisms are related and enhance mutually their effects and the overall weathering process. This new model for salt damage may help to develop new practical methods to reduce salt weathering affecting ornamental stone used in built heritage.

*Interaction between organic additives and salts in solution*

The molecular characteristics of DTPMP and ATPM (i.e., molecular conformation and dimensions, as well

as chemical composition, which includes phosphonate and amine groups), make them powerful sodium sulfate precipitation inhibitors. This effect is strongly pH-dependent (i.e., degree of deprotonation of the functional groups) and, to a lesser extent, concentration dependent. Rises in pH increased the inhibition capacity of additives on sodium sulfate precipitation up to pH  $\sim$  8.5. Further increases in pH reduced the degree of inhibition. Our results reveal a good structural matching between ATMP and DTPMP, and mirabilite {100} faces, thus leading to additive adsorption onto these faces. Changes are observed in mirabilite growth morphology (habit). As a consequence, ATMP and DTPMP adsorption at moderately alkaline pH produces mirabilite growth inhibition. At acid pH, DTPMP acts as a powerful nucleation inhibitor, in this case with respect to mirabilite, due probably to H-bonding between protonated nitrogen atoms and water molecules of mirabilite clusters whose dimensions are below the critical size. This leads to thenardite precipitation, which only precipitates directly in equilibrium conditions at temperatures of above 32.4 °C (Rodríguez-Navarro et al., 2000).

Considering the different additives tested, several act as inhibitors of epsomite crystallization and growth. The overdevelopment of the epsomite {110} form observed when DTPMP, ATMP and PA were added to magne-

sium sulfate solutions confirms the possibility of additive adsorption on this face. Limited adsorption of DTPMP and PA on {010}, resulting in the development of epsomite crystals with tabular morphology, also takes place. The AFM analysis suggests that attachment of additive molecules at step edges parallel to [001] occurs. Such a direction is characterized by a high lineal density of water molecules. Thus, AFM results, as well as FTIR results and the kinetic study of epsomite dehydration, point to H-bonding between the organic molecules and epsomite water molecules on {110} as the main mechanism of additive-crystal interaction.

DTPMP is the most effective nucleation inhibitor and habit modifier tested, because in addition to its ability to establish H-bonds with epsomite water molecules, it also shows a high stereochemical affinity with Mg atoms in {110} surfaces as shown by molecular modeling. In general, phosphonates seem to be the most effective additives for the control of epsomite crystallization. The mechanism of additive-epsomite crystal interaction seems to be ruled by certain factors such as the size and charge of the additive molecule and the structural fit between the organic molecule and a particular crystal face. However, the high number of water molecules on epsomite {110} faces in comparison with other faces of the crystal makes the interaction, primarily electrostatic, not highly selective. Such a high num-

ber of water molecules leads to a number of different possibilities of matching between additive molecules and the crystal surface, and thus the requirement of structural matching is fulfilled by different additives. These results show that phosphonates may help reduce sulfate damage affecting porous ornamental materials, such as stone used in historic architecture and statuary.

In the case of sodium nitrate, none of the additives tested seemed to act as nucleation inhibitor. However, some of them, particularly citric acid, act as crystallization promoters. As it has been stated before, damage to stone may be reduced, as crystallization takes place at low supersaturation, and therefore the crystallization pressure exerted by the growing crystals is lower than in the absence of additives.

*Interaction between organic additives and salts in the presence of a substrate (calcite)*

In the presence of a substrate, additives that in solution are powerful inhibitors for sodium and magnesium sulfate crystallization act as crystallization promoters, an effect that was especially detected in the case of mirabilite crystallization in the presence of phosphonates in silicone-grease-covered crystallization dishes or in the case of magnesium sulfate crystallization within stone (calcarenite). This is possibly due to the adsorption of organophosphonate compounds on the

substrate forming a template with the functional groups oriented towards the bulk solution. The formation of such a layer was observed *in situ* and *in tempore* using AFM. This effect promotes sulfate heterogeneous nucleation as observed in the ESEM. The additives tested could therefore avoid or minimize damage due to sulfate crystallization in ornamental stone, as they reduce the critical supersaturation and, therefore, the crystallization pressure associated to the crystallization of these salts, as it was observed in the stone laboratory tests and in the pilot area of the monument. Additionally, this organophosphonate layer acts as a barrier that protects mineral surfaces against chemical dissolution. Therefore, the effect of such compounds is positive not only from the point of view of the physical damage, but also against the dissolution induced by salts.

In the case of sodium nitrate, additives such as citric acid, which act as crystallization promoters when they are free in solution, may enhance the "natural" promoting effect of calcitic support.

#### *Study of salt damage in San Jerónimo Monastery*

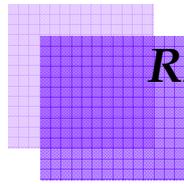
Damage to building and ornamental materials in San Jerónimo Monastery is mainly due to salts (mainly magnesium sulfate) and moisture. The main sources of salts are groundwater and mortars. Moisture originates mainly

from groundwater, although additional sources such irrigation or floor cleaning can not be neglected. Magnesium sulfate is commonly found in historic buildings of Granada which have weathering problems (Granada Cathedral, Sagrario Chapel and the Hospital Real). The methodology used in this thesis to assess salt damage in San Jerónimo Monastery (including salt sampling along vertical and horizontal profiles and salt analysis using XRD, IC y ESEM/EDX) is considered to be appropriate for salt characterization and assessment of salt and moisture sources, and it could be valid for any building affected by salt damage.

#### *Use of crystallization inhibitors to prevent salt damage to porous ornamental materials*

The results of this research suggest that some organic additives (mainly phosphonates) may help to avoid or minimize the damage (physical and chemical) due to deleterious magnesium and sodium sulfates to porous ornamental materials, such as stone used for architectural and sculptural purposes. Therefore, it is proposed that phosphonates could in the near future represent a viable tool for the minimization of salt damage affecting cultural heritage. Additionally, and from a conservation-oriented practical point of view, this research suggests a basic methodology to tackle the study of weathering problems related to salts and the selection

of the most suitable additive for a given substrate and salt. This methodology, which consists first in the study the weathering problem *in situ* (in the building) and after that the development of laboratory tests to select concentration, pH and application method and, finally, the testing of the treatment in pilot areas of the building, guarantees the success in the application of this kind of conservation treatment.



## *REFERENCIAS*



## REFERENCIAS

- Adamson, A.W.; Gast, A.P. *Physical Chemistry of Surfaces*. John Wiley & Sons, New York, **1997**
- Addadi, B. L.; Weiner, S. Control and design principles in biological mineralization. *Angewandte Chemie (International ed.)* **1992**, *31*, 153-169
- Agarwal, P.; Berglund, K.A. Effect of polymeric additives on calcium carbonate crystallization as monitored by nephelometry. *Crystal Growth and Design* **2004**, *4*, 479-483
- Albrecht, T.R.; Akamine, S.; Carver, T.E.; Quate, C.F. Microfabrication of cantilever styli for the atomic force microscope. *Journal of Vacuum Science and Technology A* **1990**, *8*(4), 3386-3396
- Alkattan, M.; Oelkers, E.H.; Dandurand, J.L.; Schott, J. An experimental study of calcite dissolution rates at acidic conditions and 25° C in the presence of NaPO<sub>3</sub> and MgCl<sub>2</sub>. *Chemical Geology* **2002**, *190*, 291-302
- Amjad, Z. Constant composition study of crystal growth of calcium fluoride. Influence of poly(carboxylic acids), polyphosphates, phosphonates and phytate. *Langmuir* **1991**, *7*, 600-603
- Amjad, Z. Inhibition of hydroxyapatite crystal growth by phosphonated hydroxy carboxylic acids, non-phosphonated hydroxy carboxylic acids, and poly(acrylic acid). *Phosphorus Research Bulletin* **1997**, *7*, 1-15
- Amjad, Z. Performance of inhibitors in calcium fluoride crystal growth inhibition. *Langmuir* **1993**, *9*, 597-600
- Amoroso, G.G.; Fascina, V. *Stone decay and conservation*. Elsevier Science Publishers, Amsterdam, **1983**
- Angeli, M.; Benavente, D.; Bigas, J.P.; Menéndez, B.; Hébert, R.; David, C. Modification of the porous network by salt crystallization in experimentally weathered sedimentary stones. *Materials and Structures (on line first)*, **2007**
- Anuradha, P.; Bhagavan Raju, I. V. K. ; Study of the oriented overgrowth of sodium nitrate crystals. *Crystal Research and Technology* **1985**, *20*(6), 795-801
- Arnold, A.; Zhender, K. Decay of stony materials by salts in humid atmosphere. En: Proceedings of the Sixth International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone. Nicolas Copernicus

- University Press Department, Torun, 1988
- the Chemical Society, *Faraday Trans.* **1990**, *86*, 137 – 144
- Arnold, A.; Zhender, K. Salt weathering on monuments. En: Zezza, F. (Ed.) *First International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin*, Bari, 1989
- Arvidson, R.S.; Collier, M.; Davis, K.J.; Vinson, M.D.; Amonette, J.E.; Luttge, A. Magnesium inhibition of calcite dissolution kinetics. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2006**, *70* (3), 583-594
- Astilleros, J.M.; Pina, C.M.; Fernández-Díaz, L.; Prieto, M.; Putnis, A. Nanoscale phenomena during the growth of solid solutions on calcite {10 $\bar{1}$ 4} surfaces. *Chemical Geology* **2006**, *225*, 322-335.
- Atamanenko, I.; Kryvoruchko, A.; Yurlova, L.; Tsapiuk, E. Study of the CaSO<sub>4</sub> deposits in the presence of scale inhibitors. *Desalination*, **2002**, *147*, 257-262
- Badens, E.; Veessler, S.; Boistelle, R. Crystallization of gypsum from hemihydrate in presence of additives. *Journal of Crystal Growth* **1999**, *198/199*, 704-709
- Barwise, A.J.; Compton, R.G.; Unwin, P.R. The effect of carboxylic acids on the dissolution of calcite in aqueous solution. Part 2.—d-, l- and meso-Tartaric acids. *Journal of*
- Barret, E.P.; Joyner, L.-J.; Halenda, P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society* **1951**, *73*, 373-380
- Benavente, D.; García del Cura, M.A.; Fort, R.; Ordóñez, S. Thermodynamic modelling of changes induced by salt pressure crystallisation in porous media of stone. *Journal of Crystal Growth* **1999**, *204*, 168-178
- Binnig, G.; Quate, C.F.; Gerber, C. Atomic force microscope. *Physical Review Letters* **1986**, *56*(9), 930-933
- Bishop, M.; Bott, S. G.; Barron, A. R. A New mechanism for cement hydration inhibition: solid-state chemistry of calcium nitrilotris-(methylene)triphosphonate. *Chemical Materials* **2003**, *15*(16), 3074-3088
- Black, S. N.; Bromley, L. A.; Cottier, D.; Davey, R. J.; Dobbs, B.; Rout, J. E. Interactions at the organic/inorganic interface: binding motifs for phosphonates at the surface of barite crystals. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1991**, *87*, 3409-3414
- Bloss, D.F. *Crytallography and Crystal Chemistry, an introduction*. Holt,

- Rinehart and Winston, Inc. New York, **1971**
- Bosbach, D.; Hochella, M. F. Jr. Gypsum growth in the presence of growth inhibitors: a scanning force microscopy study. *Chemical Geology* **1996**, *132*, 227-236
- Bosbach, D.; Coveney, P. V.; Griffin, J. L. W.; Putnis, A.; Risthaus, P.; Stackhouse, S.; Whiting, A. The rational design, synthesis and demonstration of the recognition and binding of a diaza-dioxa-12-crown-4 diphosphonate macrocycle to all crystal growth faces of barium sulphate. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions* **2002**, *2*, 1238-1245
- Botsaris, G. D. en Mullin, J. W. (Ed) *Industrial Crystallization*. Plenum Press, New York, **1976**, 3-22
- Brady, P.V.; Krumhansl, J.L.; Papenguth, H.W. Surface complexation clues to dolomite growth. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1996**, *60*(4), 727-731
- Brady, P.V.; Papenguth, H.W.; Kelly J.W. Metal sorption to dolomite surfaces. *Applied Geochemistry* **1999**, *14*, 569-579
- Breen, P. J.; Downs, H. H.; Diel, B. N. The use of adsorption thermodynamics in the development of scale inhibitors for high barium content oilfield brines. *Special Publication - Royal Society of Chemistry* **1991**, *97*, 186-98
- Browning, F.H.; Fogler, H.S. Effect of synthesis parameters on the properties of calcium phosphonate precipitates. *Langmuir* **1996**, *11*, 4143-4152
- Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, J. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* **1938**, *60*, 309
- Buchner, R.; Chen, T.; Hefter, G. Complexity in simple electrolyte solutions: ion pairing in MgSO<sub>4</sub> (aq). *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 2365-2375
- Burnham, A. K. Computational aspects of kinetic analysis. Part D: multi-thermal-history model-fitting methods and their relation to isoconversional methods. *Thermochimica Acta* **2000**, *355*, 165-170
- Busenberg, E.; Plummer, L.N. Thermodynamics of magnesian calcite solid-solutions at 25°C and 1 atm total pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1989**, *53*, 1189-1208
- Butt, F. H.; Rahman, F.; Baduruthamal, U. Pilot plant evaluation of advanced vs. conventional scale inhibitors for RO desalination. *Desalination* **1995**, *103*, 189-198

- Cabrera, N.; Vermileya, D.A. *Growth and Perfection of Crystals*. John Wiley & Sons, New York, **1958**
- Calleri, M.; Gavetti, A.; Ivaldi, G.; Rubbo, M. Synthetic Epsomite, MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O: Absolute configuration and surface features of the complementary {111} Forms. *Acta Crystallographica B* **1984**, *40*, 218-222
- Cappitelli, F.; Toniolo, L.; Sansonetti, A.; Gulotta, D.; Ranalli, G.; Zanardini, E.; Sorlini, C. Advantages of using microbial technology over traditional chemical technology in removal of black crusts from stone surfaces of historical monuments. *Applied and Environmental Microbiology* **2007**, *73*(17), 5671-5675
- Cardell, C. *Cristalización de sales en calcarenitas. Aplicación al Monasterio de San Jerónimo*. Tesis Doctoral, Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada, Granada, **1998**
- Cardell-Fernández, C.; Rodríguez-Gordillo, J. Policromías de la Iglesia de San Jerónimo de Granada: composición, alteración y técnicas de ejecución. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía* **2003**, *26*, 113-122
- Casewit, C. J.; Colwell, K. S.; Rappé, A. K. Application of a universal force field to organic molecules. *Journal of the American Chemical Society* **1992a**, *114*, 10035-10046
- Casewit, C. J.; Colwell, K. S.; Rappé, A. K. Application of a universal force field to main group compounds. *Journal of the American Chemical Society* **1992b**, *114*, 10046-10053.
- Chaban, G. M.; Huo, W. M.; Lee, T. J. Theoretical study of infrared and Raman spectra of hydrated magnesium sulfate salts. *Journal of Chemical Physics* **2002**, *117*, 2532-2537
- Chakraborty, D.; Agarwal, V. K.; Bhatia, S. K.; Bellare, J. Steady-state transitions and polymorph transformations in continuous precipitation of calcium carbonate. *Industrial Engineering Chemical Research* **1994**, *33*, 2187-2197
- Clarige, G.G.C.; Campbell, I.B. Origin of nitrate deposits. *Nature* **1968**, *217*, 428-430
- Chen, K. M.; Jiang, X.; Kimerling, L. C.; Hammond, P. T. Selective self-organization of colloids on patterned polyelectrolyte templates. *Langmuir* **2000**, *16*, 7825-7834
- Chou, I.M.; Seal, R. Determination of epsomite-hexahydrite equilibria by the humidity-buffer technique at 0.1 MPa with implications for phase equilibria in the system MgSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O. *Astrobiology* **2003**, *3*, 619-630

- Coates, J. En: *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Meyers, R. A. (Ed) John Wiley & Sons, Chichester, U.K., **2000**
- Cobourn, W.G.; Gauri, K.L.; Tambe, S.; Li, S.H.; Saltik, E. Laboratory measurements of sulfur dioxide deposition velocity on marble and dolomite stone surfaces. *Atmospheric Environment* **1993**, 27, 193-201
- Cody, A. M.; Cody, R. D. Calcium oxalate trihydrate phase control by structurally-specific carboxylic acids. *Journal of Crystal Growth* **1994**, 135, 235-245
- Colthup, N.B.; Daly, L.H.; Wiberley, S.E. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. Academic Press, New York, **1990**
- Commans, R.N.J.; Middelburg, J.J. Sorption of trace metals on calcite: applicability of the surface precipitation model. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1987**, 51, 2587-2591
- Compton, R.G.; Brown, C.A. The inhibition of calcite dissolution/ precipitation:  $Mg^{2+}$  cations. *Journal of Colloid and Interface Science* **1994**, 165, 445-449
- Cooke, R. U. En: Robinson, D. A.; Williams, R. B. G. (Eds), *Rock Weathering and Landform Evolution*. John Wiley and Sons, Chichester, **1994**
- Cooke, R. U.; Gibbs, G. B. *Crumbling heritage? Studies of stone weathering in polluted atmospheres*. National Power plc and PowerGen plc, Swindon, **1995**
- Correns, C. W. Growth and dissolution of crystals under linear pressure. *Discussions of the Faraday Society*, **1949**, 5, 267-271
- Coussy, O. Deformation and stress from in-pore drying-induced crystallization of salt. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **2006**, 54, 1517-1547
- Coveney, P. V.; Davey, R. J.; Griffin, J. L.; Whiting, A. Molecular design and testing of organophosphonates for inhibition of crystallisation of ettringite and cement hydration. *Chemical Communications* **1998**, 1998, 1467-1468
- Davis, K.J.; Dove, P.M.; De Yoreo, J.J. Resolving the controversial role of  $Mg^{2+}$  in calcite biomineral formation. *Science* **2000**, 290, 134-1137
- Dawson, R.M.C.; Elliot, D.C.; Jones, K.M.; Elliot, W.H. *Data for Biochemical Research*. University Press, Oxford, **1989**
- Dei, L.M.; Baglioni, P.; Del Fa, C.M.; Fratini, F. Growth of crystal phases in porous media. *Langmuir*, **1999**, 15, 8915-8922
- Deluchat, V.; Bollinger, J. C.; Serpaud, B.; Caullet, C. Divalent cations

- speciation with three phosphonate ligands in the pH range of natural waters. *Talanta* **1997**, *44*, 897-907
- Demadis, K. D.; Katarachia, S.D.; Koutmos, M. Crystal growth and characterization of zinc-(amino-tris-(methylenephosphonate)) organic-inorganic hybrid networks and their inhibiting effect on metallic corrosion. *Inorganic Chemistry Communications* **2005**, *8*, 254-258
- Derby, J.J. En: Bassani, G.; Liedl, G.; Wyder, P. (Eds) *Encyclopedia of Condensed Matter Physics Crystal Growth*. Academic Press, **2005**, 274, 1-14
- Dirksen, J. A.; Ring, T. A.; Duvall, K. N.; Jongen, N. Testing of crystallization inhibitors in industrial LiBr solutions. *International Journal of Refrigeration-Revue Internationale Du Froid* **2001**, *24*, 856-859
- Doehne, E. In situ dynamics of sodium sulfate hydration and dehydration in stone pores: observation at high magnification using Environmental Scanning Microscopy. En: Fassina, V.; Ott, H.; Zezza, F. (Eds) *Proceedings of III<sup>rd</sup> International Congress on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin*, CMU, Venice, **1994**, 143-150
- Donnay, J. D. H.; Harker, D. A new law of crystal morphology extending the law of Bravais. *American Mineralogist* 1937, *22*, 446.
- Dove, P.M.; Crerar, D.A. Kinetics of quartz dissolution in electrolyte solutions using a hydrothermal mixed flow reactor. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1990**, *54*, 955-969
- Dove, P.M.; Han, N.; De Yoreo, J.J. Mechanisms of classical crystal growth theory explain quartz and silicate dissolution behavior. *Proceedings of the National Academy of Science* **2005**, *102*(43), 15357-15362
- El-Korashy, S.A. Studies on divalent ion uptake of transition metal cations by calcite through crystallization and cation exchange process. *Journal of Materials Science* **2003**, *38* (8), 1709-1719
- Emons, H. H.; Ziegenbalg, G.; Naumann, R.; Paulik, F. Thermal decomposition of the magnesium sulphate hydrates under quasi-isothermal and quasi-isobaric conditions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **1990**, *36*, 1265-1279
- Estrin, J. En: Wilcox, W. R (Ed) *Preparation and properties of solid state materials Vol. 2*, Marcel Dekker, Inc., New York, **1976**
- Evans, I. S. Salt crystallization and rock weathering: a review. *Revue Geomorphologie Dynamique* **1970**, *19*, 153-177

- Everett, D. M. The thermodynamics of frost damage to porous solids. *Transactions of the Faraday Society*, **1961**, 57, 2205-2211
- Farley, K. J.; Dzombak, D.A.; Morel, F.M.M. A surface precipitation model for the sorption of cations on metal oxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, **1985**, 106(1), 226-242
- Flatt, R. J. Salt damage in porous materials: how high supersaturations are generated. *Journal of Crystal Growth* **2002**, 242, 435-454
- Fitzner, B.; Heinrichs, K. Damage diagnosis at monuments carved from bedrock in Petra, Jordan. En: Fascina, V.; Ott, H.; Zezza, F. (Eds.) *Proceedings of the Third International Conference on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin*, Venice, **1994**
- Fort, R.; Varas, M.J.; Perez-Montserrat, E.; Vazquez-Calvo, C. Hexahidrita-epsomita en el deterioro de piedra dolomítica del patrimonio arquitectónico. *Macla* **2005**, 3, 77-79
- Fortes, A. D. From Surrey to the moons of Jupiter (via Mars): the story of epsomite. *Axis* **2005**, 1, 1-28
- Fernandes, P. Applied microbiology and biotechnology in the conservation of stone cultural heritage materials. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **2006**, 73, 291 - 296
- Freij, S. J.; Parkinson, G. M. Surface morphology and crystal growth mechanism of gibbsite in industrial Bayer liquors. *Hydrometallurgy*, **2005**, 78, 246-255
- Füredi-Milhofer, H.; Sarig, S. Interactions between polyelectrolytes and sparingly soluble salts. *Progress in Crystal Growth Characterisation* **1996**, 32, 45-74
- Furrer, G.; Stumm, W. The coordination chemistry of weathering: I. Dissolution kinetics of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and BeO. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1986**, 50 (9), 1847-1860
- Gallego y Burín, A. *Granada, guía artística e histórica de la ciudad*. Editorial Don Quijote, Madrid, **1982**
- Galwey, A. K. Structure and order in thermal dehydrations of crystalline solids. *Thermochimica Acta* **2000**, 355, 181-238
- Gamsjäger, H.; Königsberger, E.; Preis, W. Lippmann diagrams: theory and application to carbonate systems. *Aquatic Geochemistry* **2000**, 6, 119-132
- Garcia, C.; Courbin, G.; Ropital, F.; Fiaud, C. Study of the scale inhibition by HEDP in a channel flow cell using a quartz crystal microbalance. *Electrochimica Acta*, **2001**, 46, 973

- Garside, J.; Davey, R.J. Secondary contact nucleation: kinetics, growth and scale-up. *Chemical Engineering Communications* **1980**, *4*, 393-424
- Genkinger, S.; Putnis, A. Crystallisation of sodium sulfate: supersaturation and metastable phases. *Environmental Geology* **2007**, *52*, 329-337
- Gibson, G. W. Geological investigations in southern Victoria Land, Antarctica. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics* **1962**, *5*, 361-374
- Giles, C. H.; Smith, D.; Huitson, A. General treatment and classification of the solute adsorption isotherm I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science* **1974a**, *47* (3), 755-765
- Giles, C. H.; D'Silva, A. P.; Easton, I.A. General treatment and classification of the solute adsorption isotherm II. Experimental interpretation. *Journal of Colloid and Interface Science*, **1974b**, *47* (3), 765-778
- Glasner, A.; Zidon, M. The crystallization of NaCl in the presence of  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  ions. *Journal of Crystal Growth* **1974**, *21*, 294-304
- Gledhill, D.K.; Morse, J.W. Calcite dissolution kinetics in Na-Ca-Mg-Cl brines. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2006a**, *70*, 5802-5813
- Gledhill, D.K.; Morse, J.W. Calcite solubility in Na-Ca-Mg-Cl brines. *Chemical Geology* **2006b**, *233*, 249-256
- Goldsmith, J.R.; Graf, D.L. Relation between lattice constants and composition of the Ca-Mg carbonates. *American Mineralogist* **1958**, *43*, 84-101
- Goudie, A. S. Sodium sulfate weathering and the disintegration of Mohenjo-Daro, Pakistan. *Earth Surface Processes*, **1977**, *2*, 75-86
- Goudie, A. S. Laboratory simulation of "the wick effect" in salt weathering of rock. *Earth Surface Processes and Landforms*, **1986**, *11*, 275-285
- Goudie, A. S.; Viles, H. A. *Salt Weathering Hazards*. Wiley, Chichester, **1997**
- Goudie, A. S., Viles, H. A.; Parker, A. G. Monitoring of rapid salt weathering in the central Namib desert using limestone blocks. *Journal of Arid Environments* **1997**, *37*, 581-598
- Gregg, S.J.; Sing, K.S.W. *Adsorption Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, **1982**
- Gu, P.; Ramachandran, V. S.; Beaudoin, J. J.; Quinn, E. Electrochemical behavior of Portland cement pastes containing phosphonates

- Advanced Cement Based Materials* **1995**, 2, 182-188
- Guo, J.; Severtson, S. J. Inhibition of calcium carbonate nucleation with aminophosphonates at high temperature, pH and ionic strength. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2004**, 43(17), 5411-541
- Haiduc, I. Silicone grease: a serendipitous reagent for the synthesis of exotic molecular and supramolecular compounds. *Organometallics*, **2004**, 23, 3-8
- Hall, C.; Cullen, D.C. Scanning force microscopy of gypsum dissolution and crystal growth. *AIChE Journal*, **1955**, 42 (1), 232-238
- Hamad, S. el D. An experimental study of the salt hydrate  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ . *Thermochimica Acta* **1975**, 13, 409-418
- Hanor, J.S. Physical and chemical controls on the composition of waters in sedimentary basins. *Marine and Petroleum Geology* **1994**, 11 (2), 31-45
- Hardie, L. A. Evaporites; marine or non-marine? *American Journal of Science* **1984**, 284, 193-240
- Harmandas, N. G.; Navarro Fernandez, E.; Koutsoukos, P. G. Crystal growth of pyrite in aqueous solutions. Inhibition by organophosphorus compounds. *Langmuir* **1998**, 14(5), 1250-1255
- Hay, M.B.; Workman, R.K.; Manne, S. Mechanisms of metal ion sorption on calcite: composition mapping by lateral force microscopy. *Langmuir* **2003**, 19, 3727-3740
- He, S.; Kan, A. T. a. T. M. B. Inhibition of calcium carbonate precipitation in NaCl brines from 25 °C to 90 °C. *Applied Geochemistry* **1999**, 14, 17-25
- Heide, K. Thermochemische und kinetische untersuchungen der endothermen umbildungsreaktionen des Epsomits ( $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ). *Journal of Thermal Analysis* **1969**, 1, 183-194
- Heywood, B.R.; Mann, S. Template-directed nucleation and growth of inorganic materials. *Advanced Materials* **1994**, 6(1) 9-20
- Hogenboom, D. L.; Kargel, J. S.; Ganasan, J. S.; Lee, L. Magnesium sulfate-Water to 400 Mpa using a novel piezometer: densities, phase equilibria, and planetological implications. *Icarus* **1995**, 115, 258-277
- House, W. A. Inhibition of calcite growth by inorganic phosphate. *Journal of Colloid and Interface Science* **1987**, 119, 505-511
- Ismail, I; Pfeifer, P. Fractal analysis and surface roughness of non porous carbon fibres and carbon blacks. *Langmuir*, **1994**, 10, 1532-1538

- Ioannou, I.; Hall, C.; Hoff, W.D.; Pugsley, V.A.; Jacques, S.D.M. Synchrotron radiation energy-dispersive X-ray diffraction analysis of salt distribution in Lépine limestone. *Analyst*, **2005**, *130*, 1006-1008
- Jacobs, F.; Mees, F. En: *Saltcontrol Activity report for the first reporting period*. En: Jacobs, P; Mees, F. (Eds), **2005**
- Jiang, H. D.; Liu, X. Y.; Zhang, L. Y.; Li, Y. Kinetics and template nucleation of self-assembled hydroxyapatite nanocrystallites by chondroitin Sulfate. *Journal of Biobiochemical Chemistry* **2005**, *280*, 42061-42066
- Jonasson, R. G.; Rispler, K.; Wiwchar, B.; Gunter, W. D. Effect of phosphonate inhibitors on calcite nucleation kinetics as a function of temperature using light scattering in an autoclave. *Chemical Geology* **1996**, *132*, 215-225
- Jones, F.; Oliveira, A.; Rohl, A. L.; Parkinson, G. M.; Ogden, M. I.; Reyhani, M. M. Anomalous behaviour within a systematic series of barium sulphate growth modifiers. *Journal of Crystal Growth* **2002**, *237-239*, 424-429
- Jordan, G.; Rammensee, W. Growth and dissolution on the CaF<sub>2</sub> (111) surface observed by scanning force microscopy. *Surface Science*, **1997**, *371 (2)*, 371-380
- Juling, H.; Kirchner, D.; Brüggerhoff, S.; Linnow, K.; Steiger, M.; El Jarad, A.; Gülker, G. Salt damage of porous materials: a combined theoretical and experimental approach. En: Kwiatkowi, D.; Löfvendahl, R. (Eds.) *Proceedings of the 10<sup>th</sup> International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*. ICOMOS, Stockholm, **2004**
- Kan, A.T.; Fu, G.; Tomson, M. B. Adsorption and precipitation of an aminoalkylphosphonate onto calcite. *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, *281(2)*, 275-284
- Kanan, S. M.; Tripp, C. P. Prefiltering strategies for metal oxide based sensors: the use of chemical displacers to selectively dislodge adsorbed organophosphonates from silica surfaces. *Langmuir* **2002**, *18*, 722-728
- Kanellopoulou, D. G.; Koutsoukos, P.G. The calcitic marble/ water interface: kinetics of dissolution and inhibition with potential implications in stone conservation. *Langmuir* **2003**, *19*, 5691-5699
- Kargel, J. S. Brine volcanism and the interior structures of asteroids and icy satellites *Icarus* **1991**, *94*, 368-390
- Kichner, G. Cavernous weathering in the Basin and Range area, southwestern USA and northern Mexico. *Zeitschrift für Geomorphology Supplementband* **1996**, *106*, 73-97

- Klepetsanis, P. G.; Koutsoukos, P. G. Kinetics of calcium sulfate formation in aqueous media: effect of organophosphorus compounds. *Journal of Crystal Growth* **1998**, *193*, 156-153
- Koga, N.; Tanaka, H. Kinetic and Morphological Studies of the Thermal Dehydration of  $\alpha$ -Nickel(II) Sulfate Hexahydrate. *Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 10521 - 10528
- Koga, N.; Tanaka, H. A physico-geometric approach to the kinetics of solid-state reactions as exemplified by the thermal dehydration and decomposition of inorganic solids. *Thermochimica Acta* **2002**, *338*, 41-61
- La Iglesia, A.; Garcia del Cura, M. A.; Ordoñez, S. The physicochemical weathering of monumental dolostones, granites and lime-stones; dimension stones of the Cathedral of Toledo (Spain). *The Science of Total Environment* **1994**, *152*, 179-188
- La Iglesia, A.; Gonzalez, V.; Lopez-Acevedo, V.; Viedma, C. Salt crystallization in porous construction materials I. Estimation of crystallization pressure. *Journal of Crystal Growth*, **1997**, *177*, 111-118
- Lacmann, R.; Herden, A.; Mayer, C. kinetics of nucleation and crystal growth. *Chemical Engineering and Technology* **1999**, *22*, 279-289
- Lassaga, A.C.; Luttge, A. Variation of crystal dissolution rate based on a dissolution stepwave model. *Science* **2001**, *241*, 2400-2404
- Laue, S.; Blaüer Böhm, C.; Jeannette, D. Salt weathering and porosity - examples from the crypt of St. Maria in Kapitol, Cologne. En: Riederer, J. (Ed.) *Proceedings of the 8<sup>th</sup> International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*. Ernst und Sohn, Berlin, **1996**
- Laue, S.; Siedel, H.; Pfefferkorn, S. En: Kwiatkowi, D.; Löfvendahl, R. (Eds.) *Proceedings of the 10<sup>th</sup> International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*. ICOSMOS, Stockholm, **2004**
- Lazzarini, L.; Tabasso, M. *Il Restauro della Pietra*. CEDAM, Padova, **1986**
- Levy, H. A.; Lisensky, G. C. Crystal structures of sodium sulfate decahydrate (Glauber's salt) and sodium tetraborate decahydrate (Borax). Redetermination by neutron diffraction. *Acta crystallographica Section B* **1978**, *34*, 3502-3510
- Lewin, S.Z. The Mechanims of masonry decay through crystallization. En: Baer, N.S. (Ed.) *Conservation of Historic Stone Buildings and Monuments*. National Academy Press, **1982**, 120-162
- Liu, X.Y. Interfacial Effect of molecules on nucleation kinetics. *Jour-*

- nal of Physical Chemistry B* **2001**, 105 (47), 11550-11558
- López-Arce, P.; Doehne, E. Magnesium sulfate on historic building materials. *Journal of Cultural Heritage* (en revision), **2007**
- Lubelli, B.; van Hees, R. P. J.; Inc., H. P.; Groot, C. J. W. P. Irreversible dilation of NaCl contaminated lime cement mortar due to crystallization cycles. *Cement Concrete Res.* **2006**, 36, 678-687
- Lubelli, B.; Price, C. Rodriguez-Navarro, C.; Ruiz-Agudo, E.; Sawdy, A.; van Hees, R. Assessment and remediation of salt deterioration at St. Jerónimo, Granada. An integrated methodology (en preparación)
- Luttge, U.; Winkler, U.; Lasaga, A.C. Interferometric study of the dolomite dissolution: a new conceptual model for mineral dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2003**, 67 (6), 1099-1116
- Malin, M.C. Salt weathering on Mars. *Journal of Geophysical Research*, **1974**, 79, 3888-3894
- Martin, J.; Alcantara, R.; Garcia-Ruiz, J. M. The detection of salting-out. A comparative study. *Crystal Research Technology* **1991**, 26, 35-42
- McCord, T. B.; Hansen, G. B.; Fanale, F. P.; Carlson, R. W., Matson, D. L.; Johnson, T. V.; Smythe, W. D.; Crwley, J. K.; Martin, P. D.; Ocampo, A.; Hibbitts, C. A.; Granahan, J. C. Salts on Europa's surface detected by Galileo's near infrared mapping spectrometer. *Science* **1998**, 280, 1242-1245.
- McCord, T. B.; Hansen, G. B.; Hibbitts, C. A. Hydrated salt minerals on Ganymede's surface: evidence of an ocean below. *Science* **2001**, 292, 1523-1525.
- McCord, T. B.; Orlando, T. M.; Teeter, G.; Hansen, G. B.; Sieger, M. T.; Petrik, N. G.; Van Keulen, L. Thermal and radiation stability of the hydrated salt minerals Epsomite, Mirabilite and Natron under Europa environmental conditions. *Journal of Geophysical Research [Planets]* **2001**, 106, 3311-3319
- McNeill, I. C.; Alston, A. Thermal degradation behaviour of acrylic salt polymers and ionomers. *Angewandte makromolekulare Chemie.* **1998**, 261/262, 157-172
- Morel, F.M.M. *Principles of Aquatic Chemistry*. John Wiley and Sons, **1983**
- Mu, J.; Perlmutter, D. D. Thermal decomposition of inorganic sulfates and their hydrates. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development* **1981**, 20, 640-646

- Mucci, A.; Morse, J.W. The incorporation of  $Mg^{2+}$  and  $Sr^{2+}$  into calcite overgrowths: influences of growth rate and solution composition calcita magnesiana. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1983**, *47*, 217-233
- Mullin, J.W. *Crystallization*. Butterworth-Heinemann, Oxford, **1992**
- Myneni, S. C. B. X-ray and vibrational spectroscopy of sulfate in earth materials. En *Sulfate Minerals*, Alpers, C. N.; Jambor, J.L.; Nordstrom, D. K. (Eds.) *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 40, Mineralogical Society of America, Washington, DC, **2000**
- Nakayama, N. Inhibitory effects of nitrilotris (methylenephosphonic acid) on cathodic reactions of steels in saturated  $Ca(OH)_2$  solutions. *Corrosion Science* **2000**, *42*, 1897-1920
- Nancollas, G.H.; Purdie, N. The kinetics of crystal growth. *Quarterly Review*, **1964**, *18*, 1-20
- Nancollas, G.H. The growth of crystal in solution. *Advances in Colloid and Interface Science* **1979**, *10*, 215-252
- Nancollas, G.H. *Industrial crystallization* **1984**, *84*, 51-59
- Nancollas, G. H.; Zawacki, S. J. Inhibitors of crystallization and dissolution. *Process Technology Proceedings* **1984**, *2*, 51-59
- Naruse, H.; Tanaka, K.; Morikawa, H.; Marumo, F. Structure of  $Na_2SO_4$  (I) at 693 K. *Acta Crystallographica Section B* **1987**, *43*, 143-146
- Nielsen, A.E. Electrolyte crystal growth mechanisms. *Journal of Crystal Growth* **1984**, *67*, 278-288
- Nishida, H.; Yamashita, M.; Hattori, N.; Endo, T.; Tokiwa, Y. Thermal decomposition of poly(1,4-dioxan-2-one). *Polymer Degradation and Stability* **2000**, *70*, 485-496
- Nowack, B. Environmental chemistry of phosphonates. *Water Research* **2003**, *37*, 2533-2546
- Nowack, B.; Stone, A. T. Adsorption of phosphonates onto the Goethite-water interface. *Journal of Colloid and Interface Science* **1999**, *214*, 20-30
- Öner, M.; Doğan, Ö.; Öner, G. The influence of polyelectrolytes architecture on calcium sulfate dihydrate growth retardation. *Journal of Crystal Growth* **1998**, *186*, 427-437
- Oomori, T.; Kaneshima, H.; Maezato, Y. Distribution coefficient of  $Mg^{2+}$  ions between calcite and solution at 10-50 °C. *Marine Chemistry* **1987**, *20*, 327-336
- Oza, D. H.; Sapre, R. K. Effect of some additives on precipitation of calcium sulphate from aqueous solutions & seawater at high tempera-

- tures. *Indian Journal of Technology* **1976**, *14*, 435-437
- Paquette, J.; Reeder, R.J. Relationship between surface structure, growth mechanism, and trace element incorporation in calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1995**, *59*(4), 735-749
- Parkhurst, D.L.; Appelo, C.A.J. Users guide to PHREEQC (version 2)- A computer program for speciation, batch reaction, one dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *U.S. Geological Survey Water-Resources Investigation Report*, **1999**
- Paulik, J.; Paulik, F.; Arnold, M. Dehydration of magnesium sulphate heptahydrate investigated by quasi isothermal—quasi isobaric TG. *Thermochimica Acta* **1981**, *50*, 105-110
- Pawsey, S.; Yach, K.; Reven, L. Self-assembly of carboxyalkyl-phosphonic acids on metal oxide powders. *Langmuir* **2002**, *18*, 5205-5212
- Pel, L. En: *Saltcontrol Activity report for the first reporting period*, Jacobs, P; Mees, F. (Eds), **2005**
- Pel, L.; Huinink, H.P.; Kopinga, K. Ion transport and crystallization in inorganic building materials as studied by nuclear magnetic resonance. *Applied Physics Letters* **2002**, *81*(15), 2893-2895
- Phadnis, A. B.; Deshpande, V. V. On the dehydration of  $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ . *Thermochimica Acta* **1981**, *43*(2), 249-250
- Piana, S.; Jones, F.; Gale, J. D. Assisted desolvation as a key kinetic step for crystal growth. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 13568-13574
- Pina, C.M.; Becker, U.; Rishaus, P.; Bosbach, D.; Putnis, A. Molecular-scale mechanisms of crystal growth in barite. *Nature* **1998**, *395*, 483-486
- Pina, C. M.; Putnis, C. V.; Becker, U.; Biswas, S.; Carroll, E. C.; Bosbach, D.; Putnis, A. An atomic force microscopy and molecular simulations study of the inhibition of barite growth by phosphonates. *Surface Science* **2004**, *553*, 61-74
- Pokrovsky, O.S.; Schott, J. Surface chemistry and dissolution kinetics of divalent metal carbonates. *Environmental Science and Technology* **2002**, *36*, 426-432
- Popescu, C.; Jinau, V.; Alexandrescu, R.; Mihailescu, I. N.; Morjan, I.; Pascu, M. L. Dehydration of some inorganic compounds by CW  $\text{CO}_2$  laser irradiation and thermal heating: a comparative study. *Thermochimica Acta* **1988**, *129*, 269-276
- Popov, K.; Rönkkömäki, H.; Lajunen, L.H.J. Critical evaluation of stability constants of phosphonic acids.

- Pure and Applied Chemistry* **2001**, 73(10), 1641-1677
- Price, C. A. *Stone conservation: an overview of current research*. The Getty Conservation Institute, Los Angeles, **1996**
- Putnis, A.; Junta-Rosso, J.L.; Hochella, M.F. Dissolution of barite by a chelating ligand: an atomic force microscopy study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1995**, 59(22), 4623-4632
- Ralston, P. H. Inhibiting water formed deposits with threshold compositions. *Materials Protection and Performance* **1972**, 11, 39-44
- Ramalingom, S.; Podder, J.; Kalkura, S. N. Crystallization and characterization of orthorhombic  $\beta$ - $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . *Crystal Research and Technology* **2001**, 36, 1357-1364
- Ramalingom, S.; Podder, J.; Kalkura, N.; Bocelli, G. Habit modification of epsomite in the presence of urea. *Journal of Crystal Growth* **2003**, 247, 523-529
- Ranalli, G.; Chiavarini, M.; Guidetti, V.; Marsala, F.; Matteini, M.; Zanardini, E; Sorlini, C. The use of microorganisms for the removal of nitrates and organic substances on artistic stoneworks. En: Riederer, J. (Ed.) *Proceedings 8th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*. Möller, Berlin, **1996**
- Rappé, A. K.; Goddard, W. A. Charge Equilibration for molecular dynamics simulations. *Journal of Physical Chemistry* **1991**, 95, 3358-3363
- Rappé, A. K.; Casewit, C. J.; Colwell, K. S.; Goddard, W. A.; Skiff, W. M. UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, 114, 10024-10035
- Rappé, A. K.; Colwell, K. S.; Casewit, C. J. Application of a universal force field to metal complexes. *Inorganic Chemistry* **1993**, 32, 3438-3450
- Reddy, M.M.; Hoch, A.R. Calcite crystal growth rate inhibition by polycarboxylic acids. *Journal of Colloid and Interface Science* **2001**, 235, 365-370
- Rijniers, L. Salt crystallization in porous materials. Tesis Doctoral, Universidad Técnica de Eindhoven, **2004**
- Rijniers, L. A.; Pel, L.; Huinink, H. P.; Kopinga, K. Salt crystallization as damage mechanism in porous building materials: a nuclear magnetic resonance study. *Magnetic Resonance Imaging* **2005**, 23(2), 273-276
- Rodríguez-Navarro, C. Causas y mecanismos de alteración de los materiales calcáreos de las catedrales

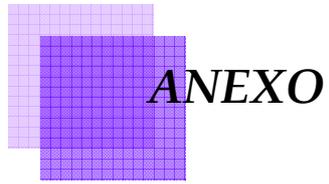
- de Granada y Jaén. Tesis Doctoral, Universidad de Granada, **1994**
- Rodríguez-Navarro, C. Evidence of honeycomb weathering on Mars. *Geophysical Research Letters*, **1998**, 25(17), 3249-3252
- Rodríguez-Navarro, C. *Formación y crecimiento cristalino*. Lección Magistral, Granada, **2000**
- Rodríguez-Navarro, C.; Doehne, E. Salt weathering: influence of evaporation rate, supersaturation and crystallization pattern. *Earth and Surface Processes Landforms* **1999a**, 24, 191-209
- Rodríguez-Navarro, C.; Doehne, E. Time-lapse video and ESEM: Integrated tools for understanding processes in situ. *American Laboratory* **1999b**, 31, 28-35
- Rodríguez-Navarro, C.; Doehne, E.; Ginell, W.; Sebastián, E. Salt growth in capillary media. En: Sebastián Pardo, E., Valverde Espinosa, I.; Zezza, H. (Ed.) *Libro de comunicaciones del III Congreso Internacional de Rehabilitación del patrimonio arquitectónico y edificación*, Granada, **1996**
- Rodríguez-Navarro, C.; Doehne, E.; Sebastian, E. How does sodium sulfate crystallize? Implications for the decay and testing of building materials. *Cement and Concrete Research* **2000a**, 30, 1527-1534
- Rodríguez-Navarro, C.; Doehne, E.; Sebastian, E. Influencing crystallization damage in porous materials through the use of surfactants: experimental results using sodium dodecyl sulfate and cetyldimethylbenzylammonium chloride. *Langmuir* **2000b**, 16, 947-954
- Rodríguez-Navarro, C.; Linares-Fernández, L.; Doehne, E.; Sebastian, E. Effects of ferrocyanide ions on NaCl crystallization in porous stone. *Journal of Crystal Growth* **2002**, 243, 503-516
- Rodríguez-Navarro, C.; Rodríguez-Navarro, A.; Elert, K.; Sebastian, E. Role of marble microstructure in near-infrared laser-induced damage during laser cleaning. *Journal of Applied Physics* **2004**, 95(7), 3350-3357
- Romero Salvador, E.; García Calvo, C. Kinetic analysis of non-isothermal solid decomposition reactions. An approach to the treatment of experimental data. *Thermochimica Acta* **1992**, 203, 67-76
- Rouff, A.A.; Reeder, R.J.; Fisher, N.S. Pb (II) Sorption with calcite: a radiotracer study. *Aquatic Geochemistry* **2002**, 8, 203-228
- Sabbides, G.; Koutsoukos, P.G. Dissolution of calcite carbonate in the presence of magnesium and orthophosphate. En: Amjad, Z. (Ed.) *Mineral Scale Formation and Inhibi-*

- tion. Plenum Press, New York, **1995**
- Salimbeni, R.; Pini, R.; Siano, S.; Calcagno, G. Assessment of the state of conservation of stone artworks after laser cleaning: comparison with conventional cleaning results on a two-decade follow up. *Journal of Cultural Heritage*, **2000**, *1*, 385-391
- Sangwal, K. Effects of impurities on crystal growth processes. *Progress in Crystal Growth* **1996**, *32*, 3-43
- Sarig, S.; Tartakovski, F. Crystal habit modifiers. II. The effect of supersaturation on dendritic growth. *Journal of Crystal* **1975**, *28*, 300-305
- Schaffer, R. J. The weathering of natural building stones, *DSIR, Building Research Special Report 18*, Stationery Office, London, **1932**
- Scherer, G. W. Crystallization in pores. *Cement and Concrete Research* **1999**, *29*(8), 1347-1358
- Scherer, G. W. Stress from crystallization of salt. *Cement and Concrete Research* **2004**, *34*, 1613-1624
- Schukarev, A.; Rosenqvist, J.; Sjöberg, S. J. XPS study of the silica-water interface. *Electron Spectroscopy Related Phenomena* **2004**, *137-140*, 171-176
- Sebastián, E.M.; Rodríguez-Navarro, C. Alteración y conservación de materiales pétreos ornamentales: antecedentes y estado actual de conocimientos. *Ingeniería Civil*, **1994**, *96*, 167-178
- Selwitz, C.; Doehne, E. The evaluation of crystallization modifiers for controlling salt damage to limestone. *Journal of Cultural Heritage* **2002**, *3*, 20516
- Shiraki, R.; Rock, P.A.; Casey, W.H. Dissolution kinetics of calcite in 0.1 M NaCl solution at room temperature: an atomic force microscopic (AFM) study. *Aquatic Geochemistry* **2000**, *6* (1), 87-108
- Shtukenberg, A. G.; Astilleros, J.M.; Putnis, A. Nanoscale observations of the epitaxial growth of hashemite on barite (001). *Surface Science* **2005**, *590*, 212-223
- Sikirić, M.; Babić-Ivančić, V.; Milat, O.; Sarig, S.; Füredi-Milhofer, H. factors influencing additive interactions with calcium hydrogenphosphate dihydrate crystals. *Langmuir* **2000**, *16*, 9261-9266
- Sjöberg, E.L. Kinetics and mechanism of calcite dissolution in aqueous solutions at low temperatures. *Stockholm Contributions in Geology* **1978**, *32*, 92
- Smith, B.; Whalley, B.; Fassina, V. Elusive solution to monumental decay. *New Scientist* **1988**, *118*, 49-53
- Smith, B.J.; Warke, P. A.; Moses, C.A. Limestone weathering in contem-

- porary arid environments: a case study from southern Tunisia. *Earth Surface Processes and Landforms* **2000**, 25, 1343-1354
- Steiger, M. Crystal growth in porous materials-I: the crystallization pressure of large crystals. *Journal of Crystal Growth* **2005a**, 282, 455-469
- Steiger, M. Crystal growth in porous materials—II: influence of crystal size on the crystallization pressure. *Journal of Crystal Growth*, **2005b**, 282, 470-481
- Stumm, W.; Morgan, J. J. *Aquatic Chemistry. Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. J. Wiley and Sons, New York, **1996**
- Sturchio, N.C.; Fenter, P.; Cheng, L.; Teng, H. Orthoclase surface structure and dissolution measured in situ and by X-ray reflectivity and atomic force microscopy. En: *Water-Rock Interaction: Proceedings of the Tenth International Symposium on Water-Rock Interaction*, Cidu, R. (Ed.), Balkema Publishers, **2001**
- Sunagawa, I. Characteristics of crystal growth in nature as seen from the morphology of mineral crystals. *Bulletin Minéralogie* **1981**, 104, 81-87
- Sverjensky, D. A. Prediction of surface charge on oxides in salt solutions: revisions for 1:1 (M<sup>+</sup>L<sup>-</sup>) electrolytes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2005**, 69, 225-257
- Tadros, M. E.; Mayes, I. Linear growth rates of calcium sulfate dihydrate crystals in the presence of additives. *Journal of Colloid and Interface Science* **1979**, 72, 245-254
- Takayanagi, K.; Yagi, K.; Honjo, G. Roles of lattice fitting in epitaxy. *Thin Solid Films* **1978**, 48, 137-152
- Tanaka, H.; Koga, N. Kinetics of the thermal dehydration of potassium copper(II) chloride dihydrate. *Journal of Physical Chemistry* **1988**, 92, 7023-7029
- Tang, P.; Chew, N.Y.K.; Chan, H.K.; Raper, J.A. Limitation of determination of surface fractal dimension using N<sub>2</sub> adsorption isotherms and modified Frenkel-Halsey-Hill theory. *Langmuir* **2003**, 19, 2632-2638
- Tantayakom, V.; Fogler, H. S.; Charoensirithavorn, P.; Chavadej, S. Kinetic study of scale inhibitor precipitation in squeeze treatment. *Crystal Growth and Design* **2005**, 5(1), 329-335
- Thaulow, N.; Sahu, S. Mechanism of concrete deterioration due to salt crystallization. *Materials Characterization* **2004**, 53, 123-127
- Tomson, M. B.; Kan, A. T.; Oddo, J. E. The acid/base and metal complex solution chemistry of the poly-

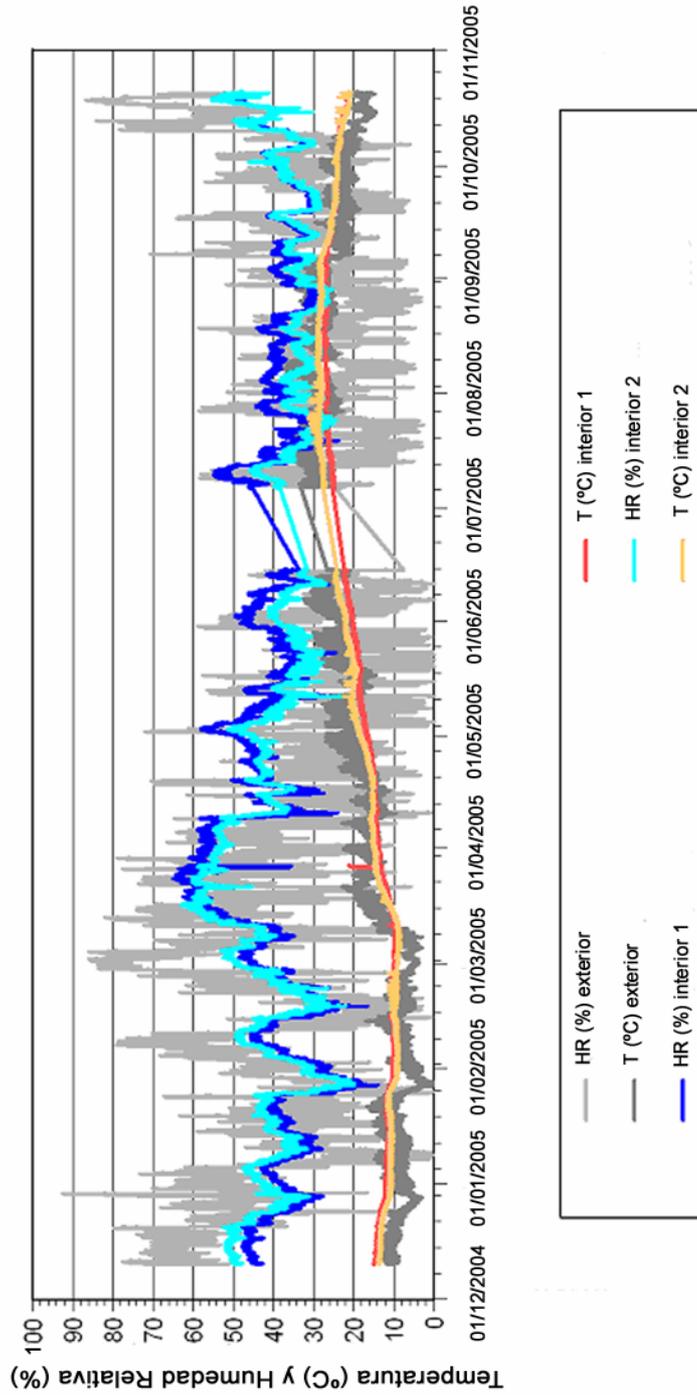
- phosphonate, DTPMP versus temperature and ionic strength. *Langmuir* **1994**, *10*, 1442-1449
- Van Cappellen, P.; Charlet, L.; Stumm, W.; Wersin, P. A surface complexation model of the carbonate mineral-aqueous solution interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1993**, *57* (15), 3505-3518
- van der Leeden, M. C.; van Rosmalen, G. M. Adsorption behaviour of polyelectrolytes on barium sulfate crystals. *Journal of Colloid and Interface Science* **1995**, *171*, 142-149
- van der Leeden, M.C.; van Rosmalen, G.M. Aspects of additives in precipitation processes: performance of polycarboxylates in gypsum growth prevention. *Desalination* **1987**, *66*, 185-200
- van Enckevort, W.J.P.; van der Berg A.C.J.F. Impurity blocking of crystal growth: a Monte Carlo study. *Journal of Crystal Growth* **1998**, *183*, 441-455
- van Rosmalen, G. M. Scale prevention with special reference to threshold treatment. *Chemical Engineering Communications*. **1983**, *20*, 209-233
- Vaniman, D. T.; Bish, D. L.; Chipera, S. J.; Fialips, C. I.; William, Carey, J.; Feldman, W. C. Magnesium sulphate salts and the history of water on Mars. *Nature* **2004**, *431*, 663-665
- Vecchio, S.; Materazzi, S.; Kurdziel, K. Thermal decomposition kinetics of Palladium (II) 1-Allylimidazole complexes. *International Journal of Chemical Kinetics* **2005**, *37*, 667-674
- Vyazovkin, S. V.; Dollimore, D. Linear and nonlinear procedures in isoconversional computations of the activation energy of nonisothermal reactions in solids. *Journal of Chemical Informatics and Computer Science* **1996**, *36*, 42-45
- Vyazovkin, S. V.; Lesnikovich, A. I. Estimation of the pre-exponential factor in the isoconversional calculation of effective kinetic parameters. *Thermochimica Acta* **1988**, *128*, 297-300
- Vyazovkin, S. V.; Lesnikovich, A. I. An approach to the solution of the inverse kinetic problem in the case of complex processes: Part 1. Methods employing a series of thermoanalytical curves. *Thermochimica Acta* **1990**, *165*, 273-280
- Vyazovkin, S.; Wight, C. A. Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data. *Thermochimica Acta* **1999**, *340-341*, 53-68
- Vyazovkin, S. Kinetic concepts of thermally stimulated reactions in solids: a view from a historical perspective. *International Reviews in Physical Chemistry* **2000**, *19*, 45-60

- Warde, S. [http://www.netsci.org/ Science/Compchem/feature16.html](http://www.netsci.org/Science/Compchem/feature16.html)
- Washburn, E. R. The creeping of solutions. *Journal of Physical Chemistry* **1927**, *31*, 1246-1248
- Webster, A.; May, E. Bioremediation of weathered-building stone surfaces. *Trends in Biotechnology* **2006**, *24*(6) 255-260
- Wellman, H.W.; Wilson, A.T. Salt weathering, a neglected geological erosive agent in coastal and arid environments. *Nature* **1965**, *205*, 1097-1098
- Wellman, H. W.; Wilson, A. T. En Fairbridge, R. W. (Ed.), *The Encyclopedia of Geomorphology*, Stroudsburg, Pennsylvania, **1968**
- Weyl, P. K. Pressure solution and the force of crystallization -A phenomenological theory. *Journal of Geophysical Research*, **1959**, *64*, 2001-2025
- White, W.B. Cave minerals and speleothems. En: *The Science of Speleology*, Ford, T.D. y Cullingford, C.H.D. (Eds) Academic Press, London, **1976**
- Winkler, E. M. Weathering rates as exemplified by Cleopatra's Needle in New York City. *Journal of Geological Education*, **1965**, *13*, 50-52
- Winkler E.M. *Stone in Architecture, Properties and Durability*. Springer, Berlin Heidelberg New York, **1994**
- Winkler, E. M.; Singer, P. C. Crystallization pressure of salt in stone and concrete. *Geological Society of America Bulletin*, **1972**, *83*(11), 3509-13
- Wyckoff, R. W. G. *Crystal Structures vol. 2*. Wiley-Interscience, New York, **1964**
- Xie, P.; Beaudoin, J.J. Mechanism of sulphate expansion I. Thermodynamic principle of crystallization pressure. *Cement and Concrete Research* **1992**, *22*, 631-640
- Young, M.E.; Urquhartb, D.C.M.; Laing, R.A. Maintenance and repair issues for stone cleaned sandstone and granite building façades. *Building and Environment* **2003**, *38*, 1125-1131
- Zafiropoulou, A.; Dalas, E. The effect of benzotriazoles on calcium carbonate scale formation. *Journal of Crystal Growth* **2000**, *219*, 477-480
- Zieba, A.; Sethuraman, G.; Pérez, F.; Nancollas, G. H.; Cameron, D. Influence of organic phosphonates on hydroxyapatite crystal growth kinetics. *Langmuir* **1996**, *12*, 2853-2858

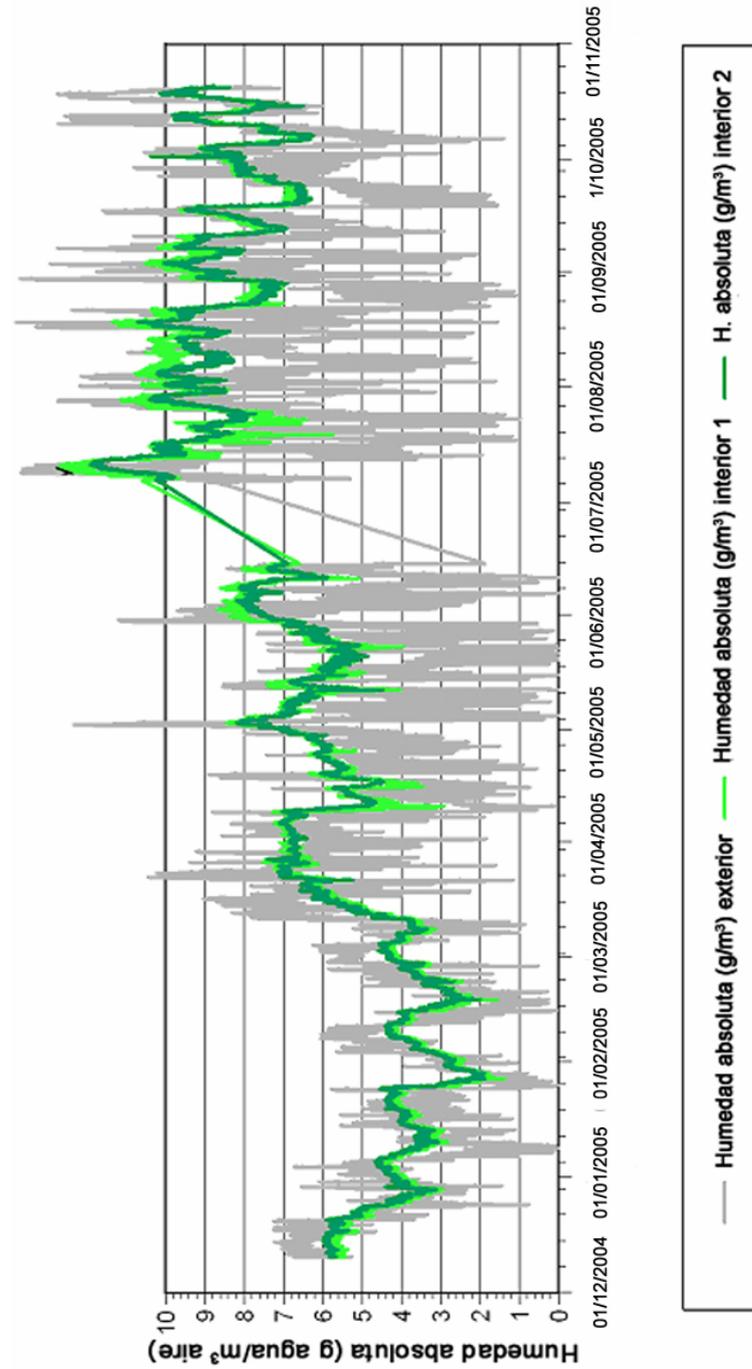


***ANEXO***

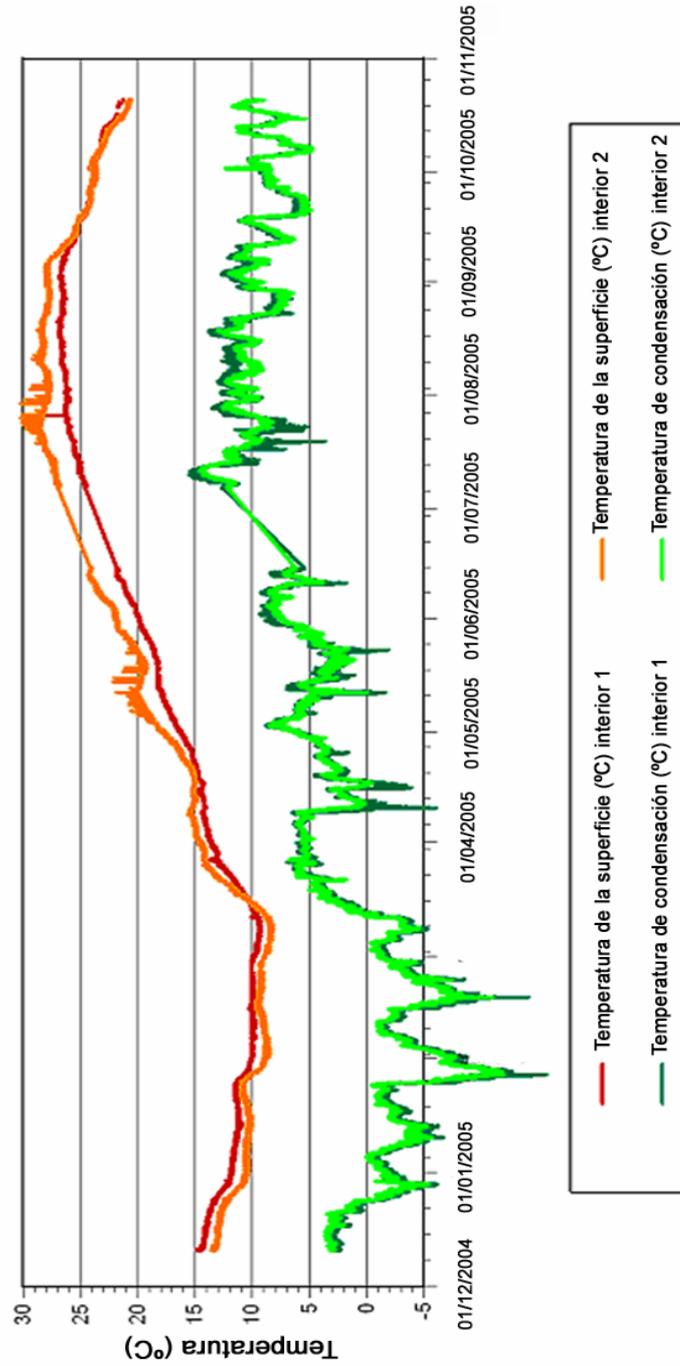




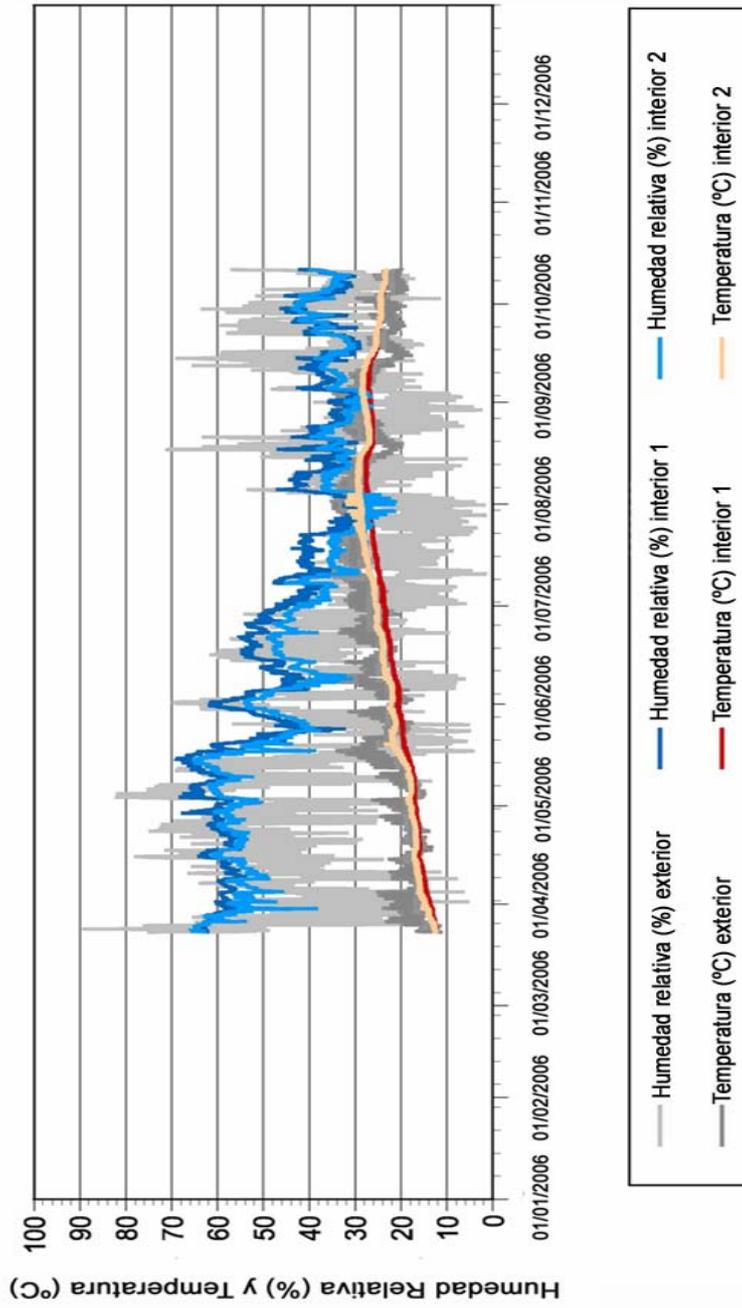
**Figura 1.** Humedad relativa y temperatura en el interior y exterior del Monasterio de San Jerónimo (Diciembre 2004- Noviembre 2005) (Lubelli et al, en preparación).



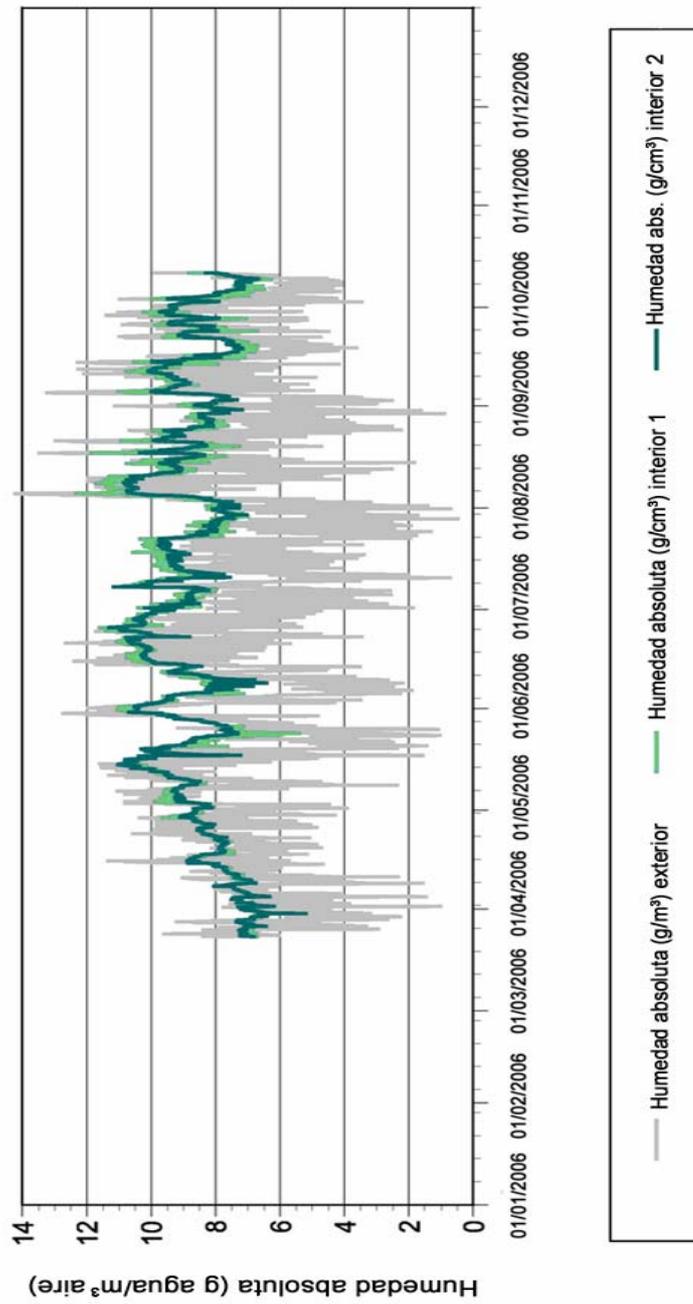
**Figura 2.** Humedad absoluta en el interior y exterior del Monasterio de San Jerónimo (Diciembre 2004- Noviembre 2005) (Lubelli et al, en preparación).



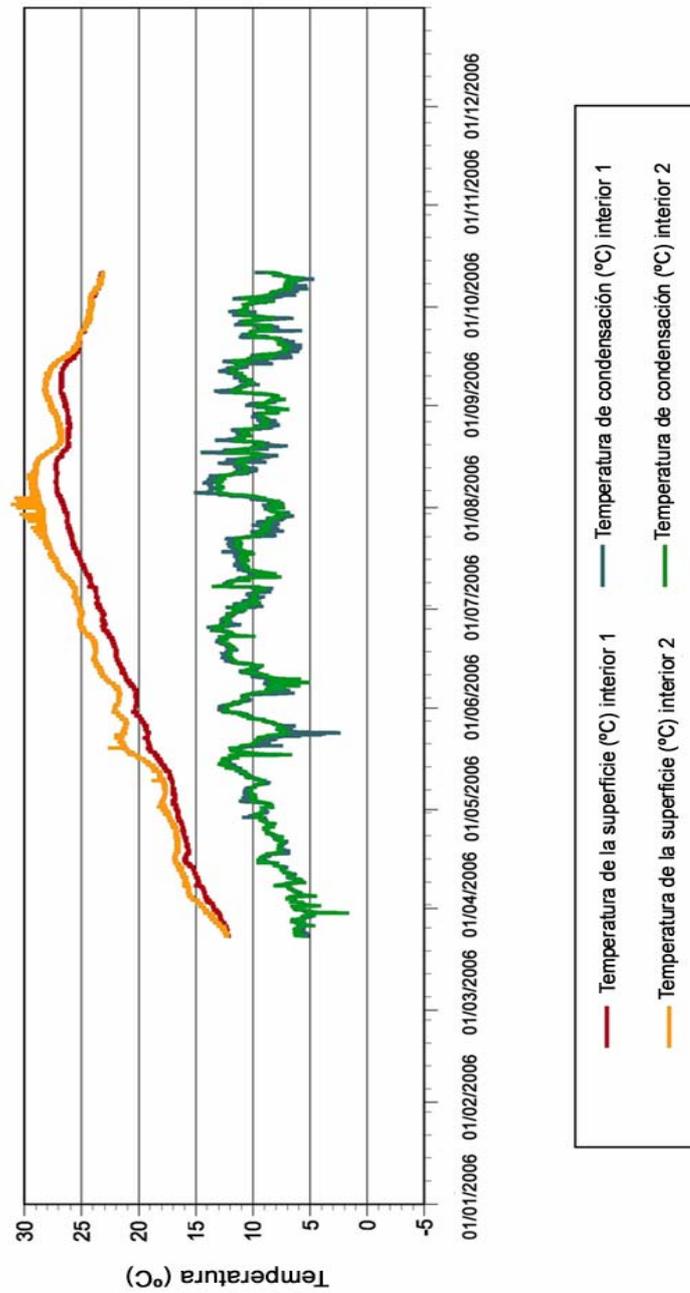
**Figura 3.** Temperatura de superficie y punto de rocío en el interior del Monasterio de San Jerónimo (Diciembre 2004- Noviembre 2005) (Lubelli et al, en preparación).



**Figura 4.** Humedad relativa y temperatura en el interior del Monasterio de San Jerónimo (Marzo 2006- Octubre 2006) (Lubelli et al, en preparación).



**Figura 5.** Humedad absoluta en el interior y exterior del Monasterio de San Jerónimo (Marzo 2006- Octubre 2006) (Lubelli et al, en preparación).



**Figura 6.** Temperatura de superficie y punto de rocío en el interior del Monasterio de San Jerónimo (Enero 2006- Diciembre 2006) (Lubelli et al, en preparación).



**Figura 7.** Documentación gráfica de las eflorescencias en la zona piloto situada a la derecha del Altar Mayor de la Iglesia del Monasterio de San Jerónimo (Diciembre 2004).



**Figura 8.** Documentación gráfica de las eflorescencias en la zona piloto situada a la derecha del Altar Mayor de la Iglesia del Monasterio de San Jerónimo (Marzo 2005).



**Figura 9.** Documentación gráfica de las eflorescencias en la zona piloto situada a la derecha del Altar Mayor de la Iglesia del Monasterio de San Jerónimo (Julio 2005).



**Figura 10.** Documentación gráfica de las eflorescencias en la zona piloto situada a la derecha del Altar Mayor de la Iglesia del Monasterio de San Jerónimo (Octubre 2005).

**Tabla 1.** Localización y códigos de las muestras del Monasterio de San Jerónimo (muestreo 13/09/2004) cuyos difractogramas aparecen en las Figuras 12 a 23.

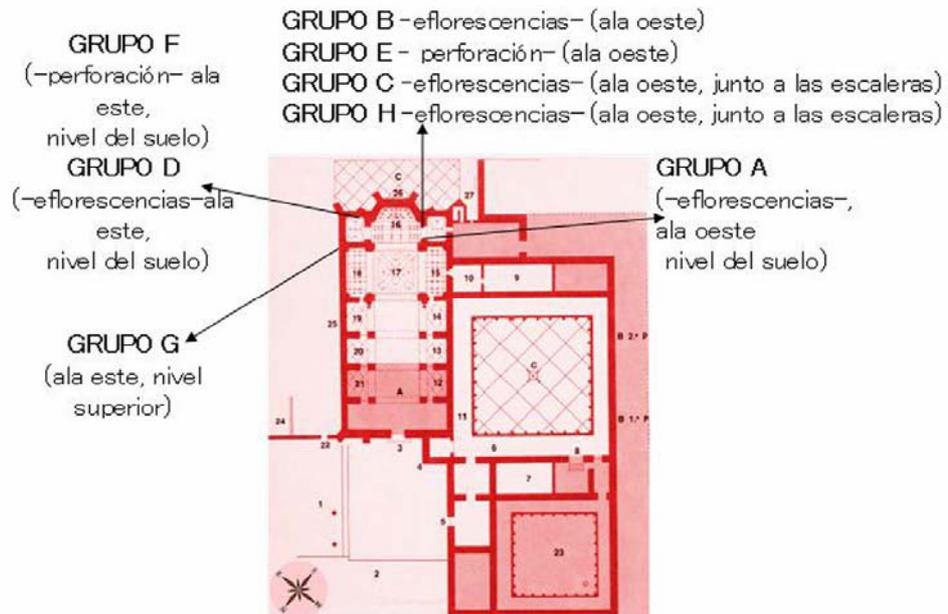
<i>Grupo</i>	<i>Muestra</i>	<i>Localización</i>
A	SJ1	Lateral derecho del altar, columna enfrentada a la zona piloto (lateral izquierdo)
A	SJ2	Lateral derecho del altar, columna enfrentada a la zona piloto
A	SJ3	Lateral derecho del altar, columna enfrentada a a la zona piloto
B	SJ4	Lateral derecho del altar; eflorescencias a 50 cm de altura, detrás de los restos de mortero
B	SJ5	Lateral derecho del altar; eflorescencias 5 cm por encima de SJ4
B	SJ6	Lateral derecho del altar; eflorescencias a 100 cm de altura
B	SJ7	Lateral derecho del altar; eflorescencias a 150 cm de altura
B	SJ8	Lateral derecho del altar; eflorescencias a 200 cm de altura
C	SJ9	Lateral derecho del altar; zona entre escaleras y zona piloto
C	SJ10	Lateral derecho del altar; zona entre escaleras y zona piloto
C	SJ11	Lateral derecho del altar zona entre escaleras y zona piloto
D	SJ12	Lateral izquierdo del altar; eflorescencias a 50 cm de altura
D	SJ13	Lateral izquierdo del altar; eflorescencias a 100 cm de altura
D	SJ14	Lateral izquierdo del altar; eflorescencias a 150 cm de altura
D	SJ15	Lateral izquierdo del altar; eflorescencias a 75 cm de altura
E	SJ16	Lateral derecho del altar; 20 cm altura 5-10 cm profundidad
E	SJ17	Lateral derecho del altar; 20 cm altura 10-15 cm profundidad

Tabla 1. Continuación.

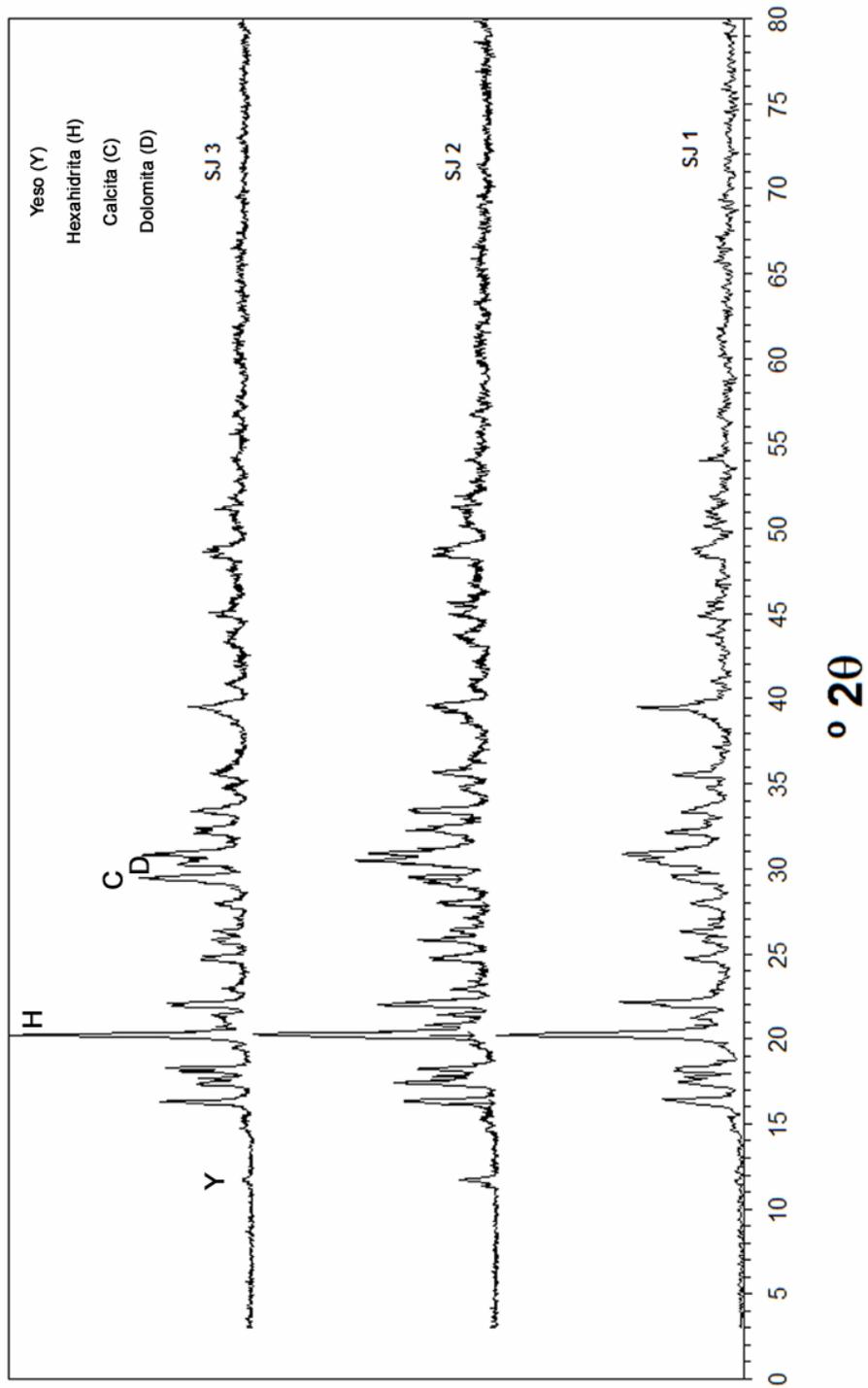
E	SJ18	Lateral derecho del altar; 50 cm altura 5-10 cm profundidad
E	SJ19	Lateral derecho del altar; 20 cm altura 5-10 cm profundidad
E	SJ20	Lateral derecho del altar; 50 cm altura 10-15 cm profundidad
E	SJ21	Lateral derecho del altar; 100 cm altura 5-10 cm profundidad
E	SJ22	Lateral derecho del altar; 100 cm altura 10-15 cm profundidad
E	SJ23	Lateral derecho del altar; 150 cm altura 5-10 cm profundidad
E	SJ24	Lateral derecho del altar; 150 cm altura 10-15 cm profundidad
E	SJ25	Lateral derecho del altar; 200 cm altura 5-10 cm profundidad
E	SJ26	Lateral derecho del altar; 20 cm altura 10-15 cm profundidad
C	SJ27	Lateral derecho del altar; zona entre escaleras y zona piloto
C	SJ28	Lateral derecho del altar; zona entre escaleras y zona piloto
C	SJ29	Lateral derecho del altar; zona entre escaleras y zona piloto
F	SJ30	Lateral izquierdo del altar
F	SJ30	Lateral izquierdo del altar; mortero, 0-50 depth
F	SJ31	Lateral izquierdo del altar, 20 cm altura, 5-10 cm profundidad
F	SJ32	Lateral izquierdo; 20 cm altura, 10-15 cm profundidad
F	SJ33	Lateral izquierdo; 100 cm altura, 5-10 cm profundidad
F	SJ34	Lateral izquierdo; 100 cm altura, 10-15 cm profundidad

Tabla 1. Continuación.

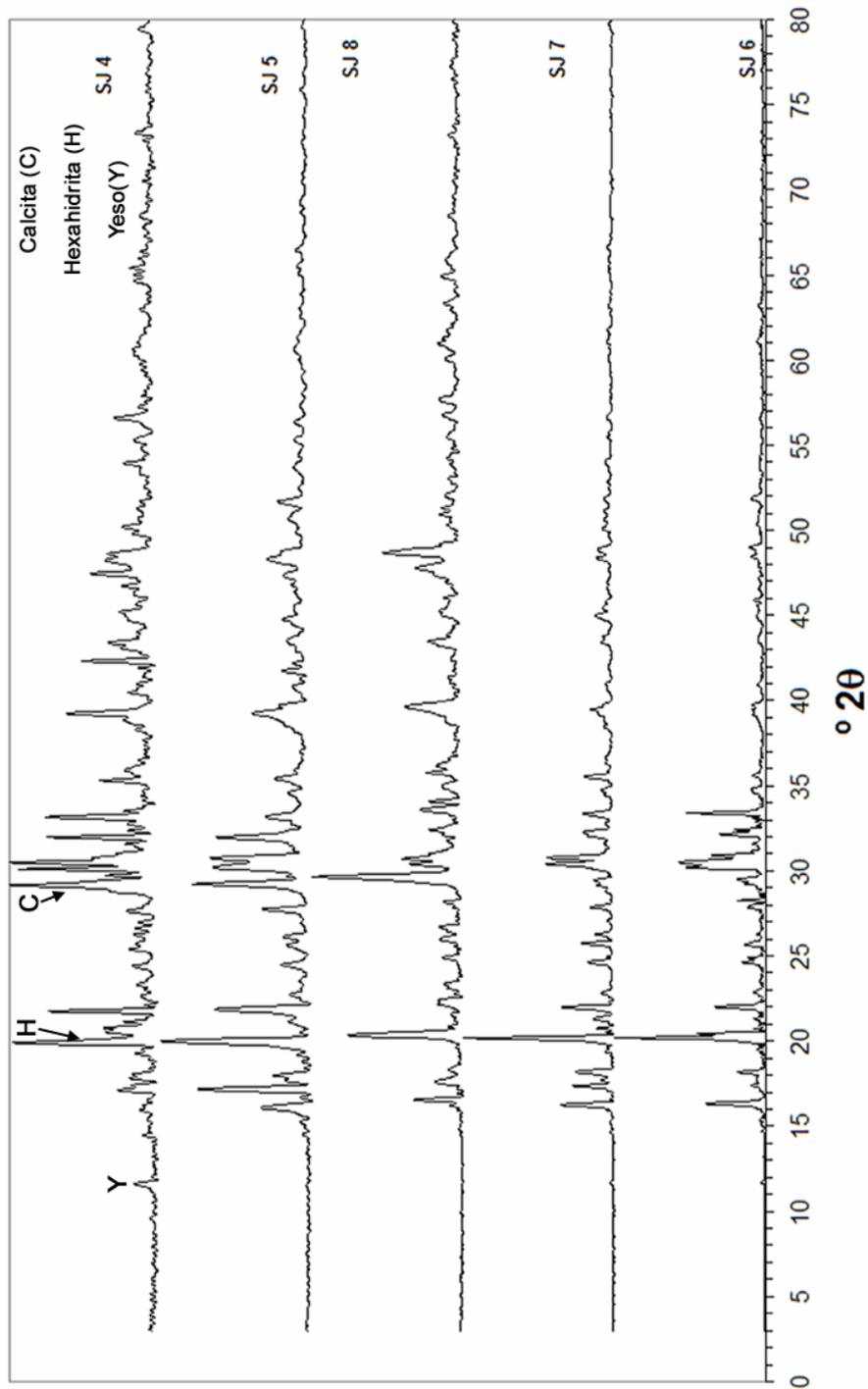
F	SJ35	Lateral izquierdo del altar; 50 cm altura, 5-10 cm profundidad
F	SJ36	Lateral izquierdo del altar; 50 cm altura, 10-15 cm profundidad
F	SJ37	Lateral izquierdo del altar; 200 cm altura, 5-10 cm profundidad
F	SJ38	Lateral izquierdo del altar; 20 cm altura, 10-15 cm profundidad
F	SJ39	Lateral izquierdo del altar; 250 cm altura, 5-10 cm profundidad
F	SJ40	Lateral izquierdo del altar; 250 cm altura, 10-15 cm profundidad
G	SJ41	Nivel cornisa 2º cuerpo, lateral izquierdo junto a ventana principal
G	SJ42	Nivel cornisa 2º cuerpo, pintura mural junto a vidriera
G	SJ43	Nivel superior; manto de escultura, junto al retablo, lateral izquierdo
G	SJ44	Nivel superior; sales escultura, junto al retablo, lateral izquierdo
H	SJ45	Lateral derecho del altar; junto a escaleras, fragmento desprendido
H	SJ46	Lateral derecho del altar; junto a escaleras, sales



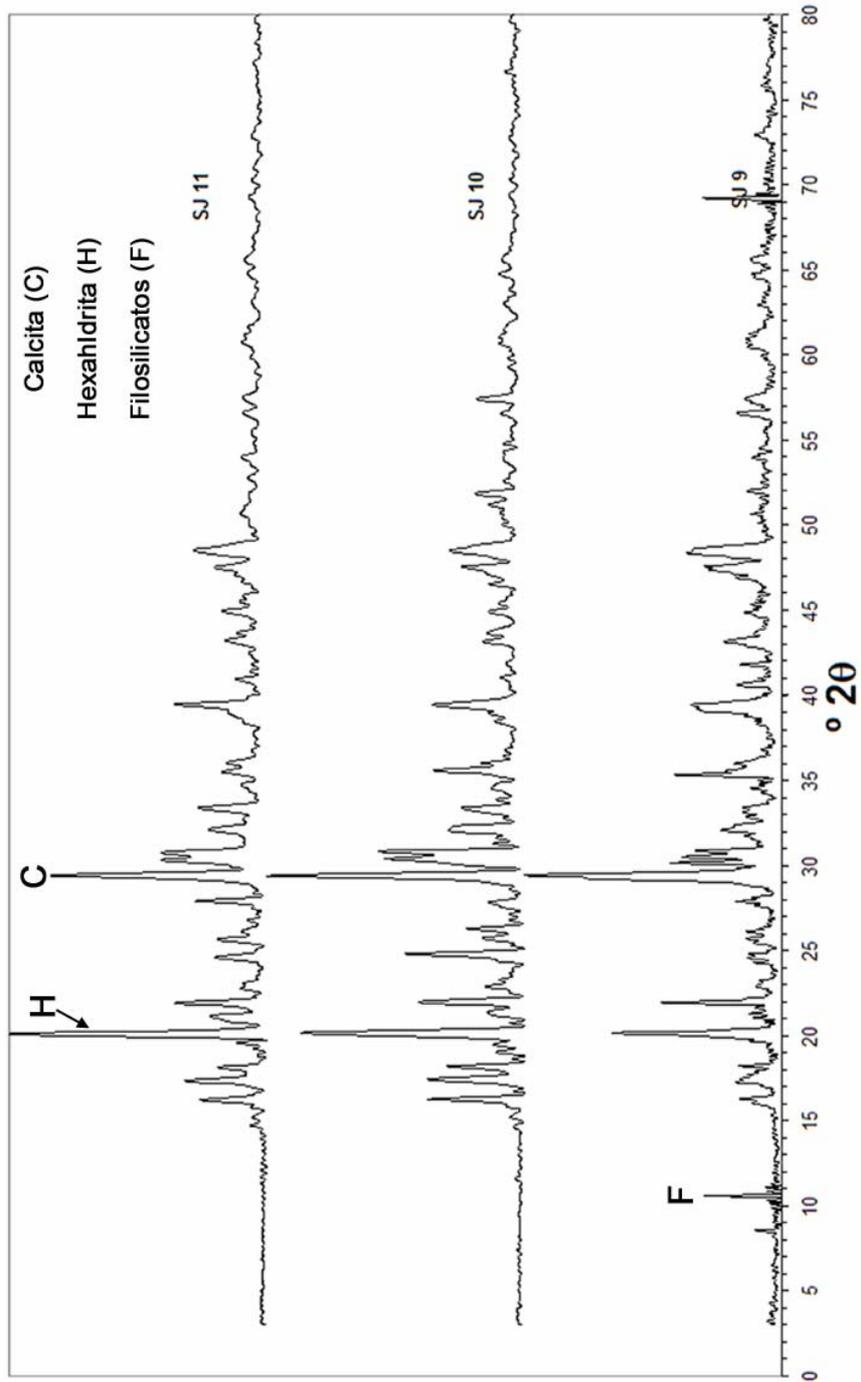
**Figura 11.** Localización de las muestras de sales del Monasterio de San Jerónimo (muestreo: septiembre 2004).



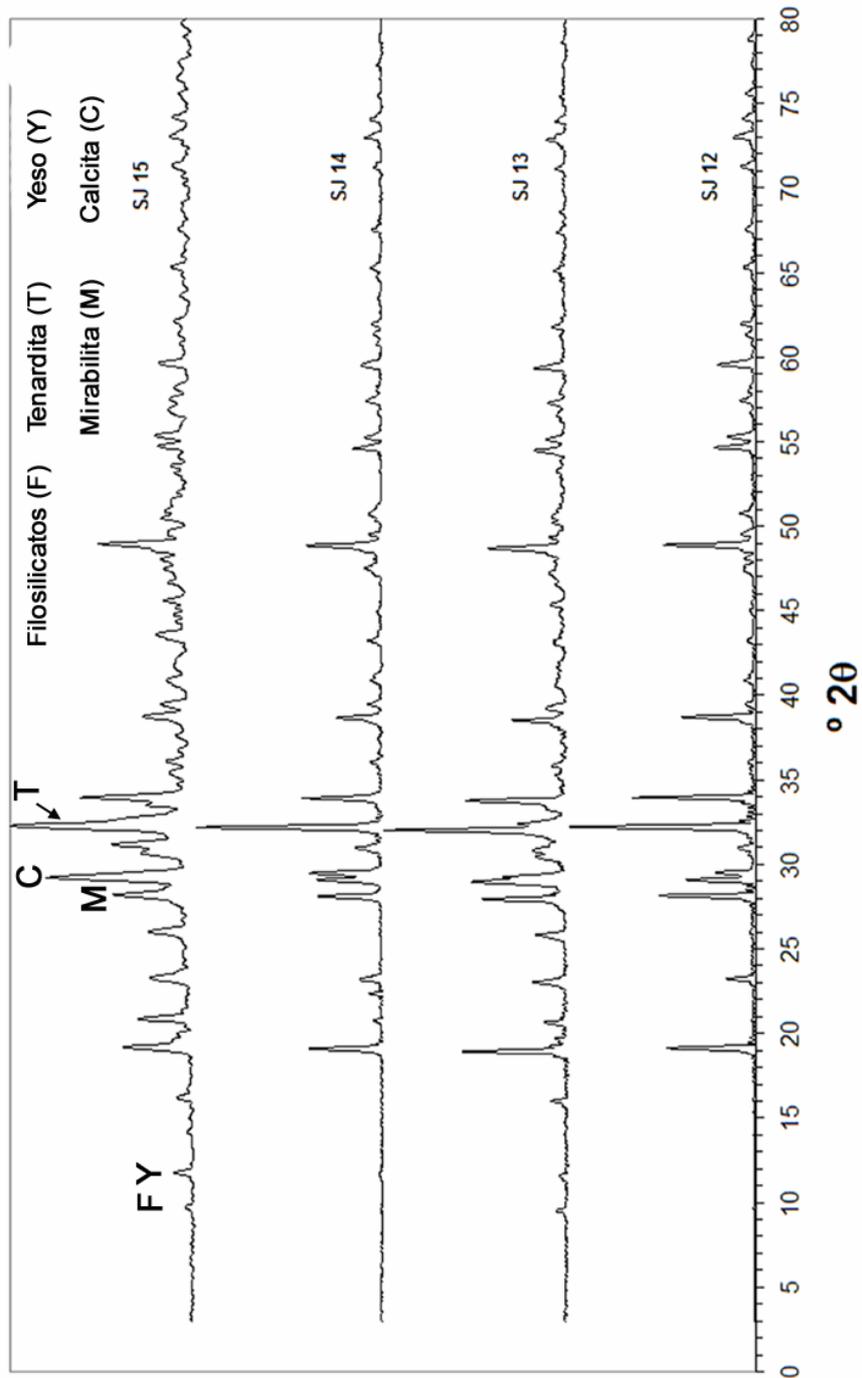
**Figura 12.** Difractogramas de las muestras de sales del Monasterio de San Jerónimo del grupo A (muestreo: septiembre 2004).



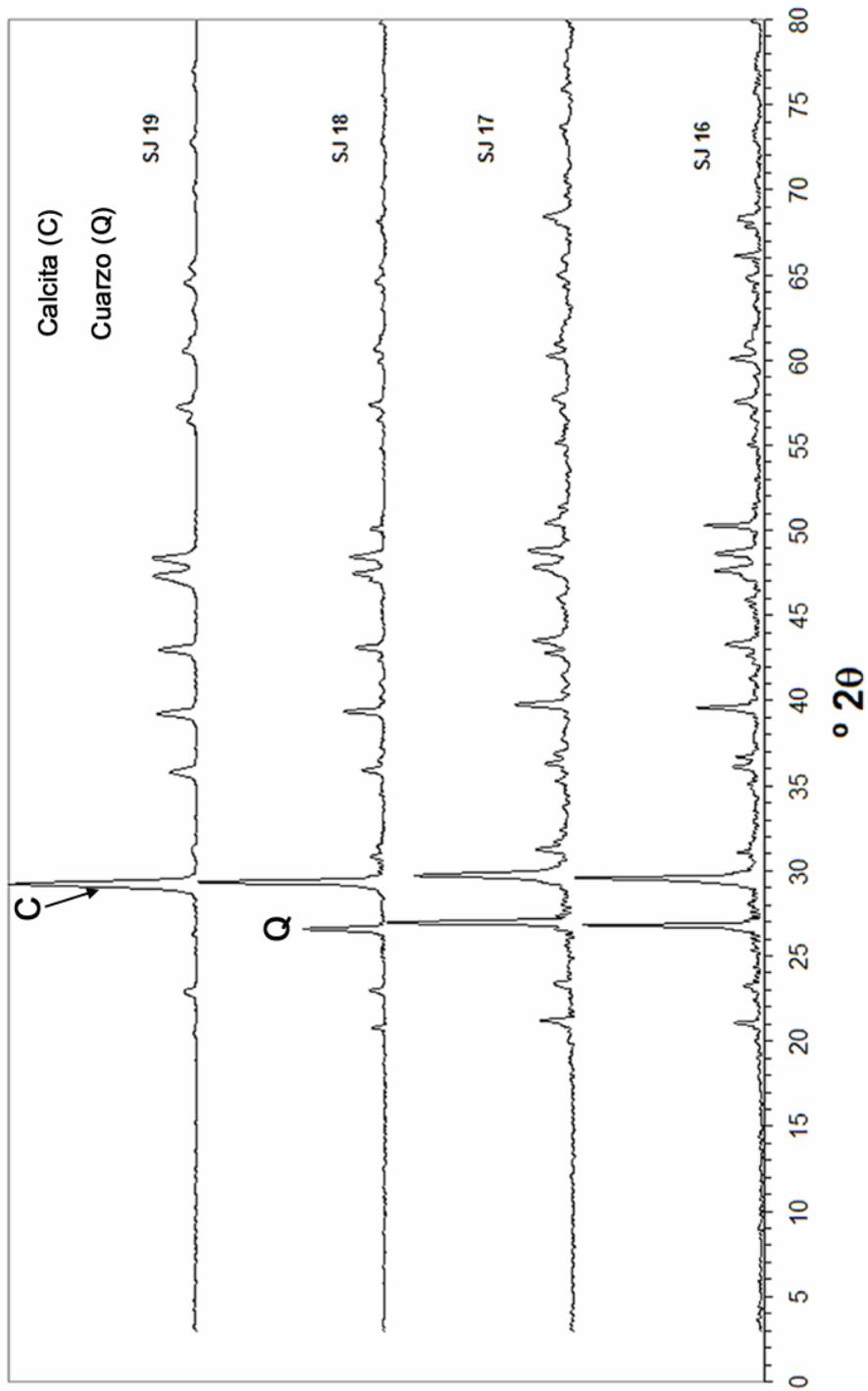
**Figura 13.** Difractogramas de las muestras de sales del Monasterio de San Jerónimo del grupo B (muestreo: septiembre 2004).



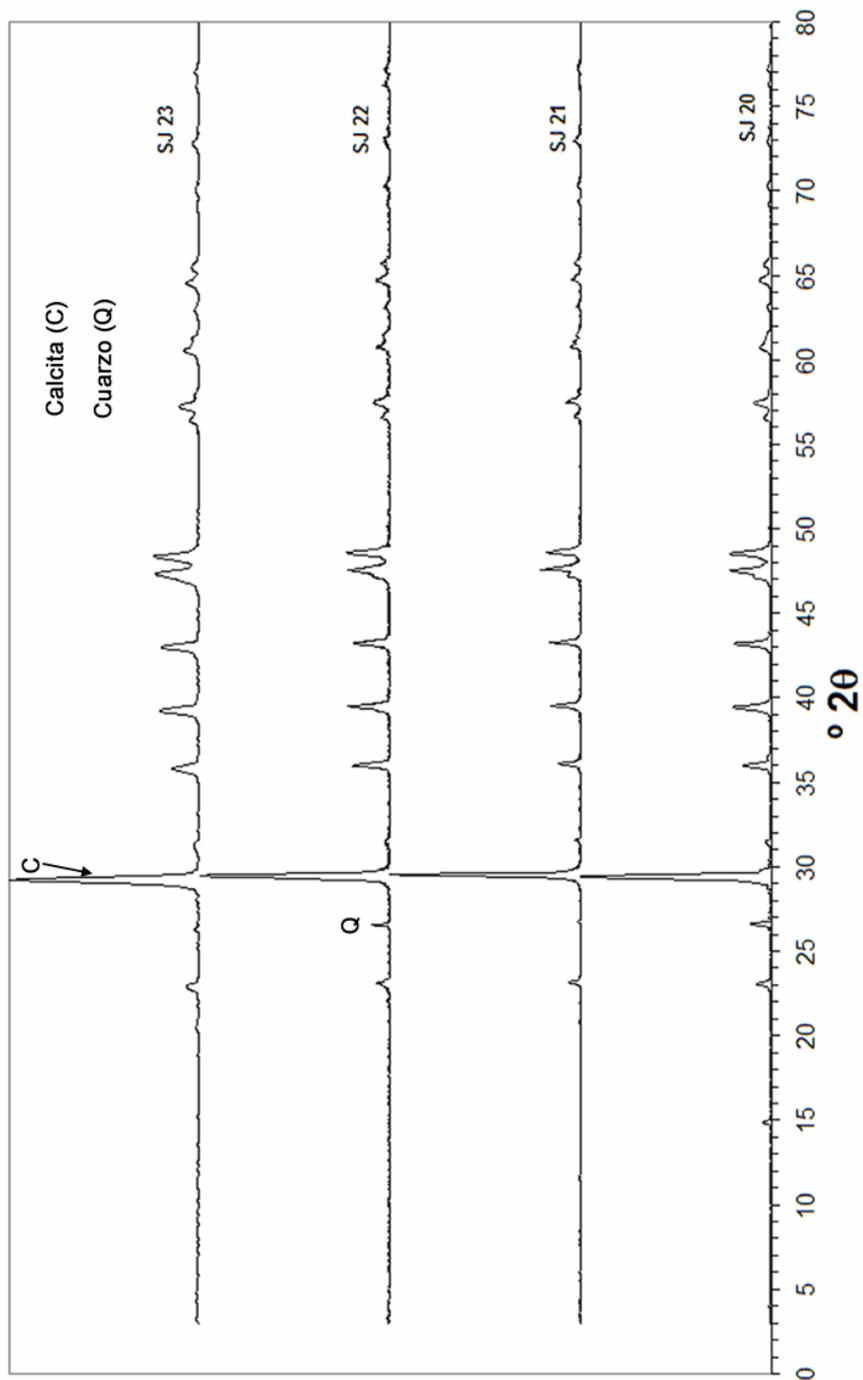
**Figura 14.** Difractogramas de las muestras de sales del Monasterio de San Jerónimo del grupo C (muestreo: septiembre 2004).



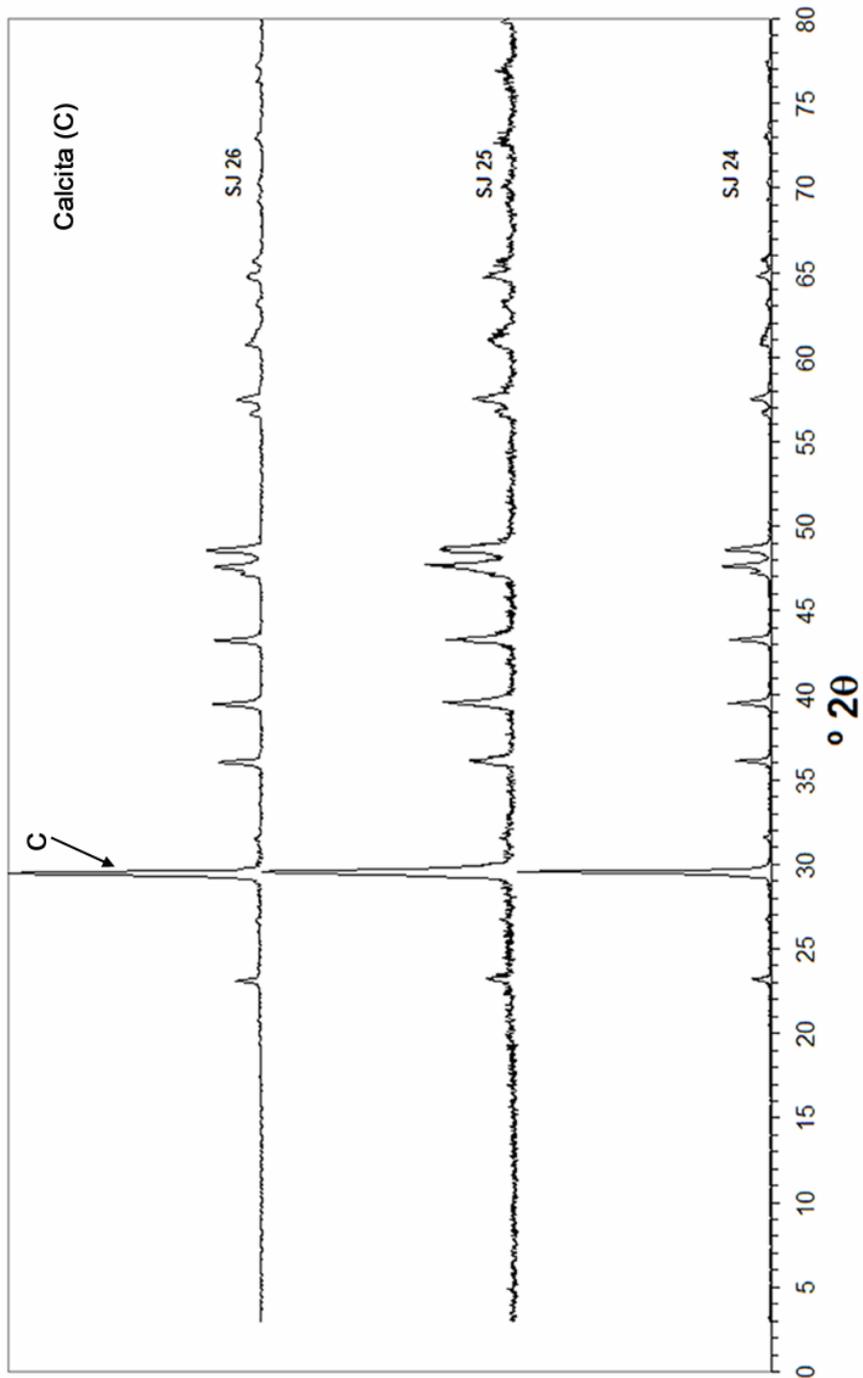
**Figura 15.** Difractogramas de las muestras de sales del Monasterio de San Jerónimo del grupo D (muestreo: septiembre 2004).



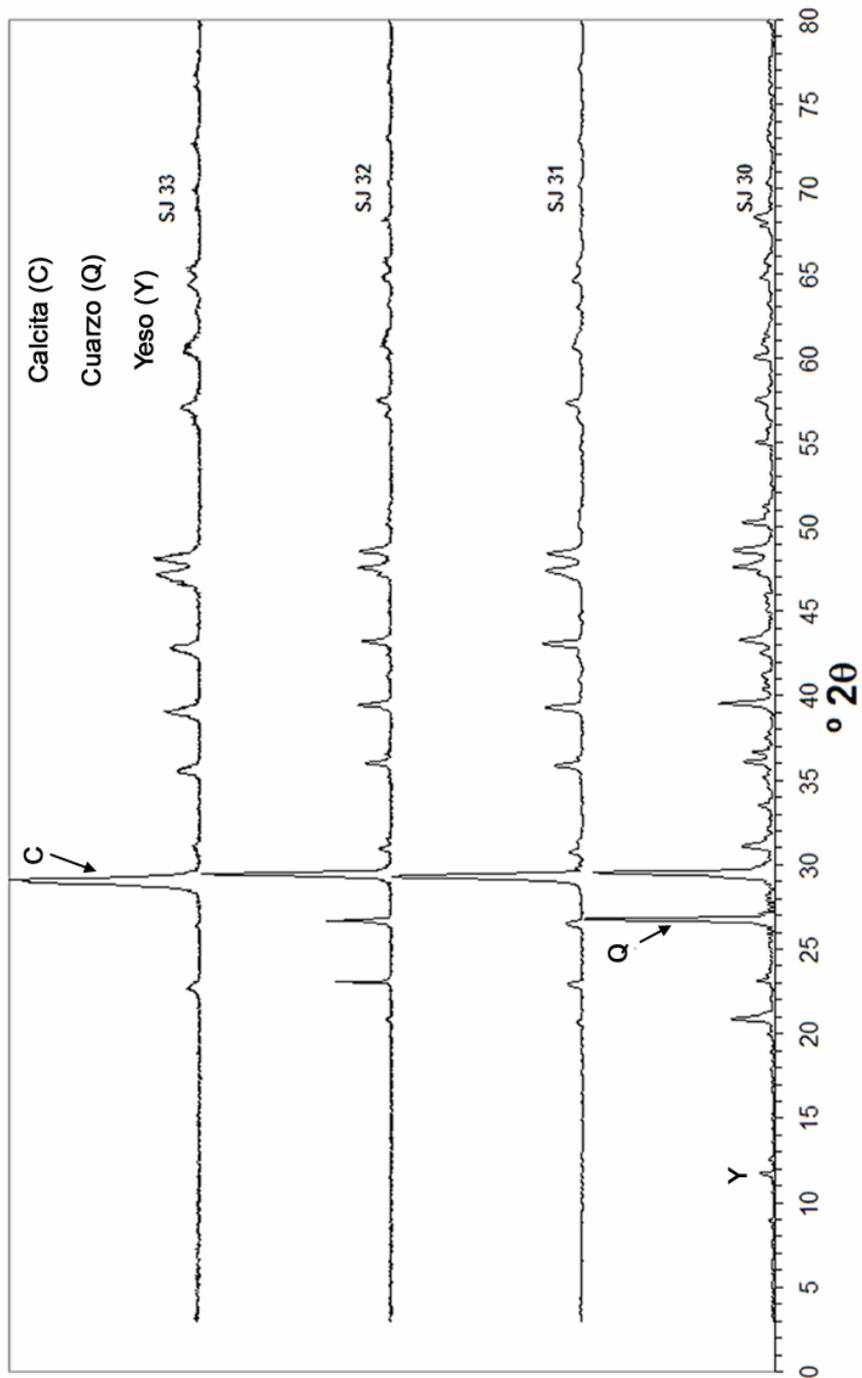
**Figura 16.** Difractogramas de las muestras de sales del Monasterio de San Jerónimo del grupo E (muestreo: septiembre 2004).



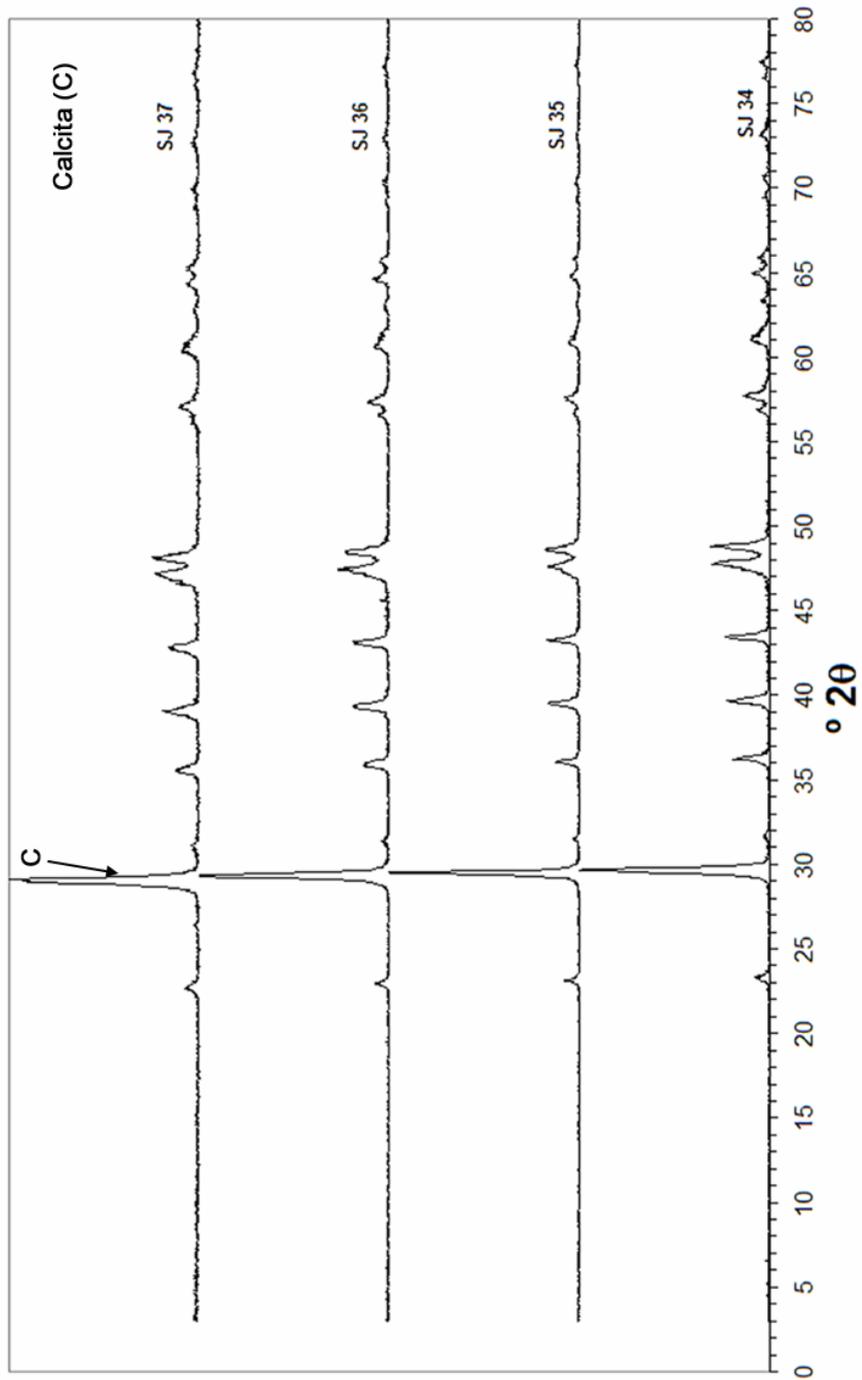
**Figura 17.** Difractogramas de las muestras de sales del Monasterio de San Jerónimo del grupo E (muestreo: septiembre 2004) (continuación).



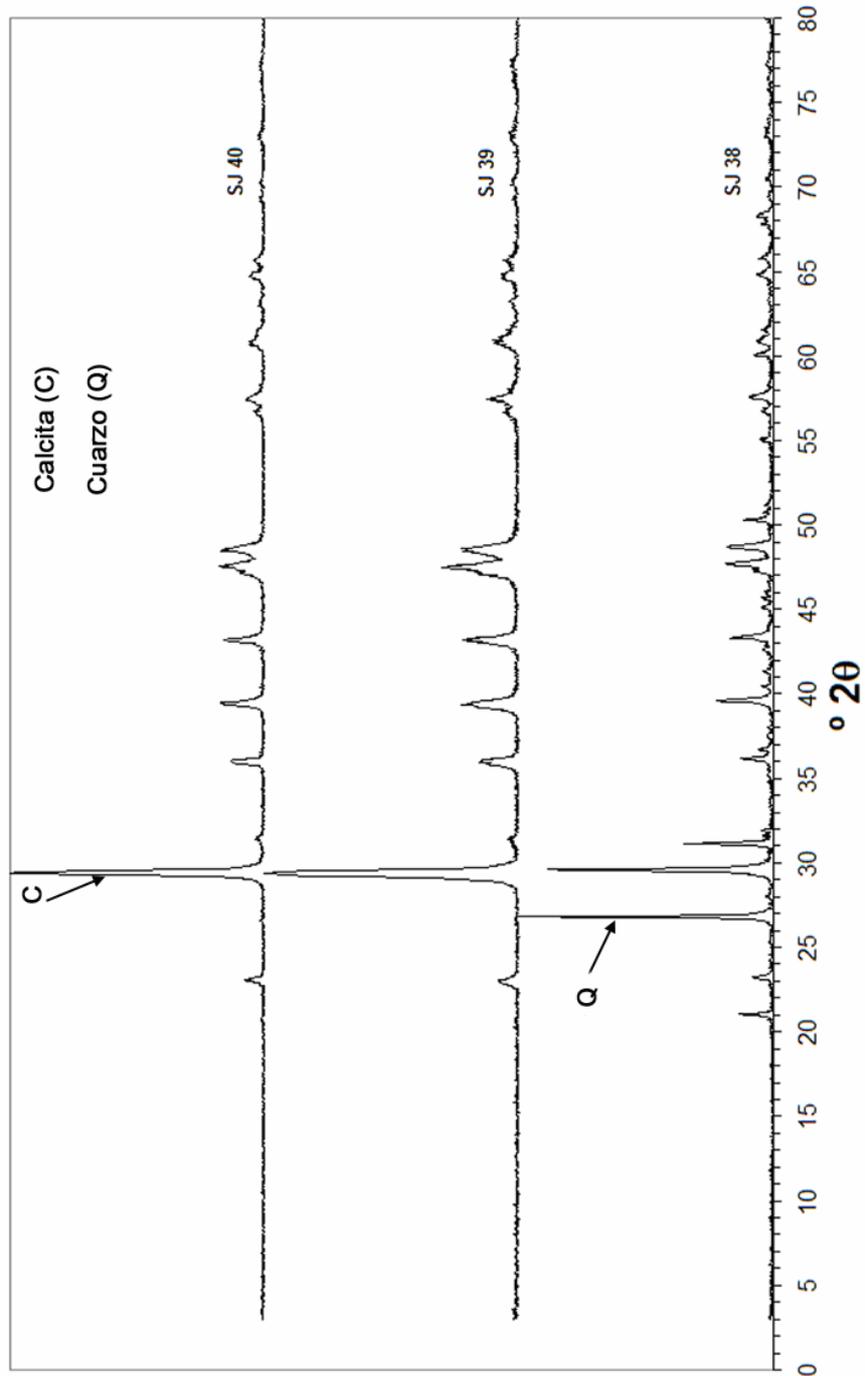
**Figura 18.** Difractogramas de las muestras de sales del Monasterio de San Jerónimo del grupo E (muestreo: septiembre 2004) (continuación).



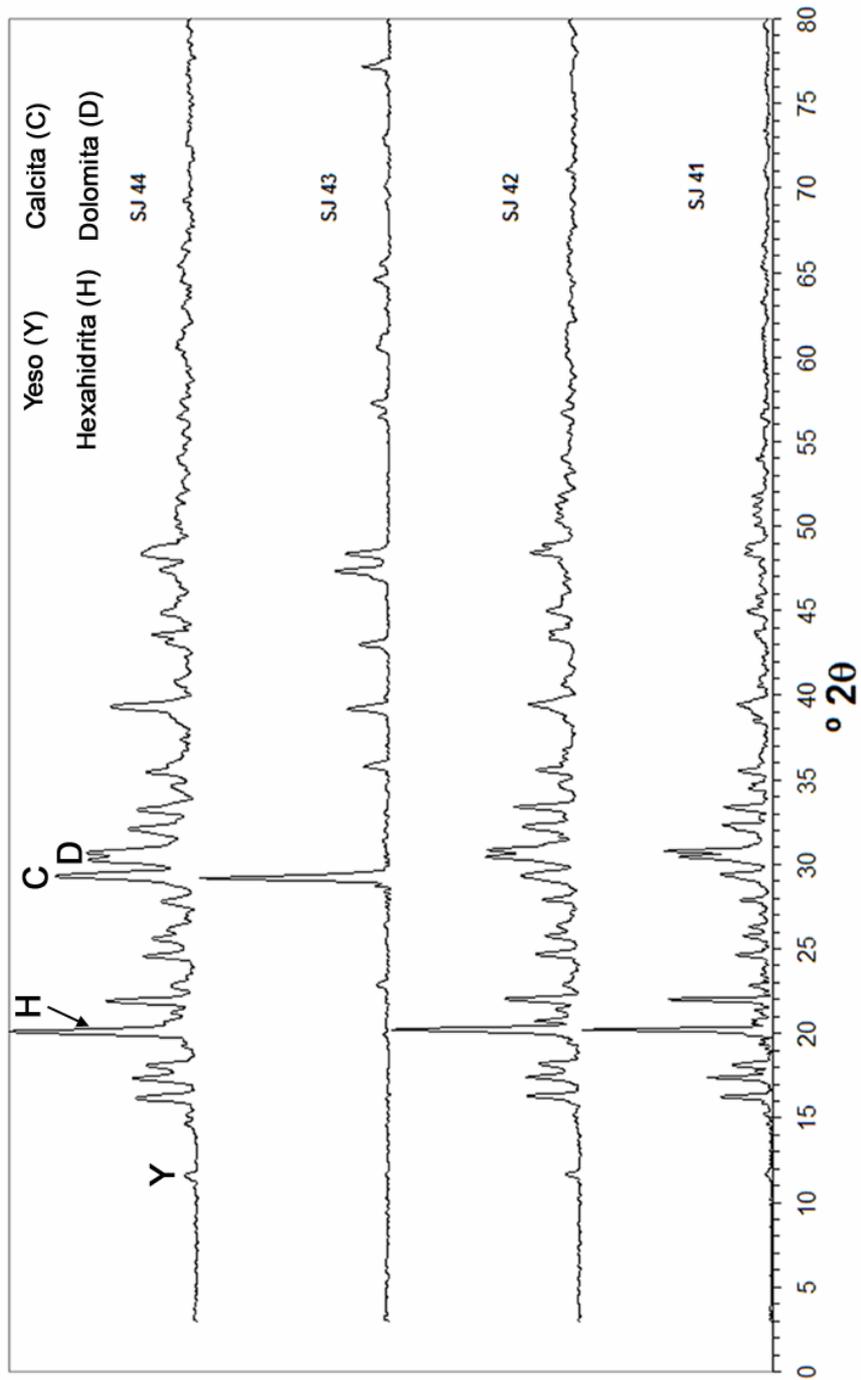
**Figura 19.** Difractogramas de las muestras de sales del Monasterio de San Jerónimo del grupo F (muestreo: septiembre 2004).



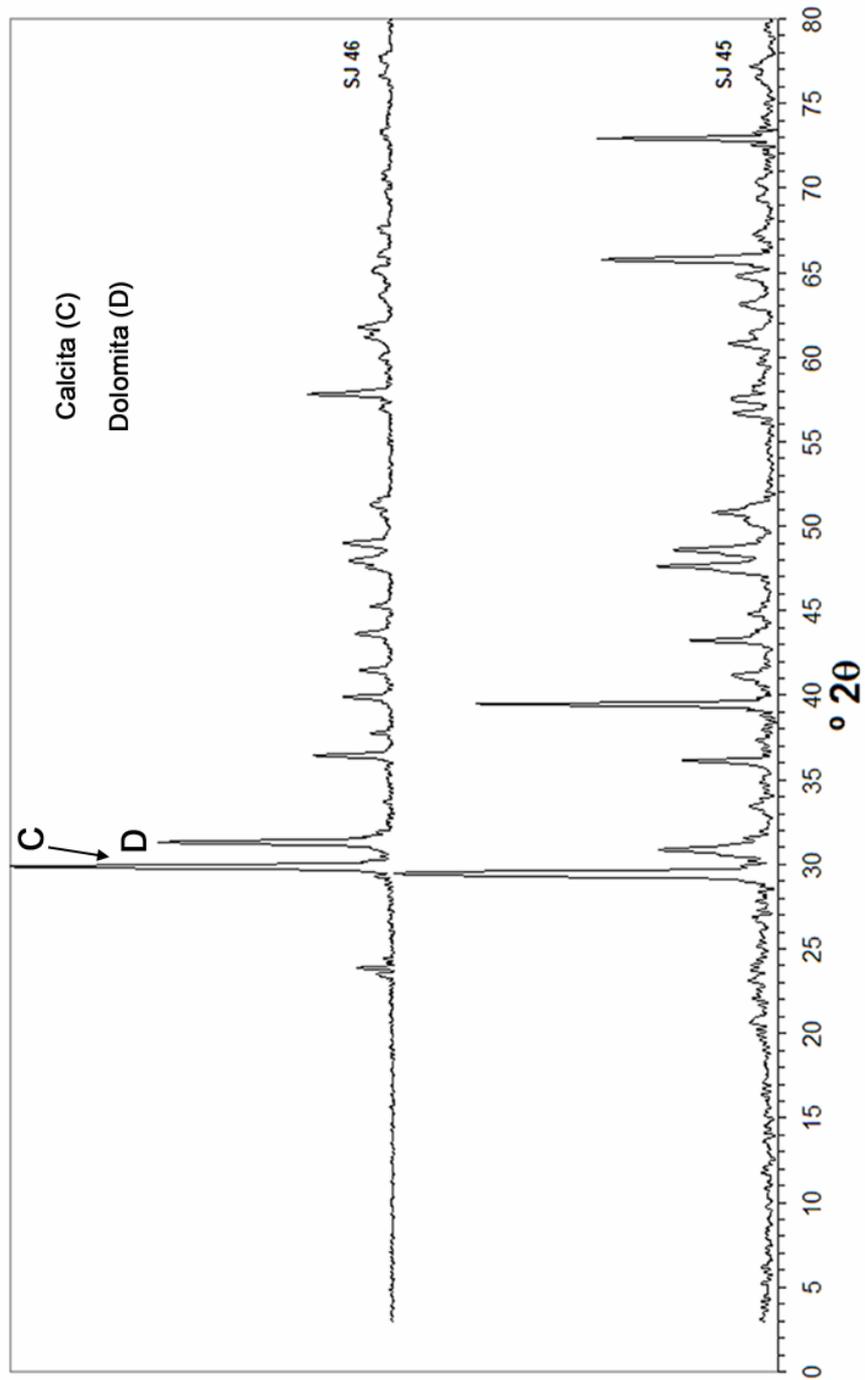
**Figura 20.** Difractogramas de las muestras de sales del Monasterio de San Jerónimo del grupo F (muestreo: septiembre 2004) (continuación).



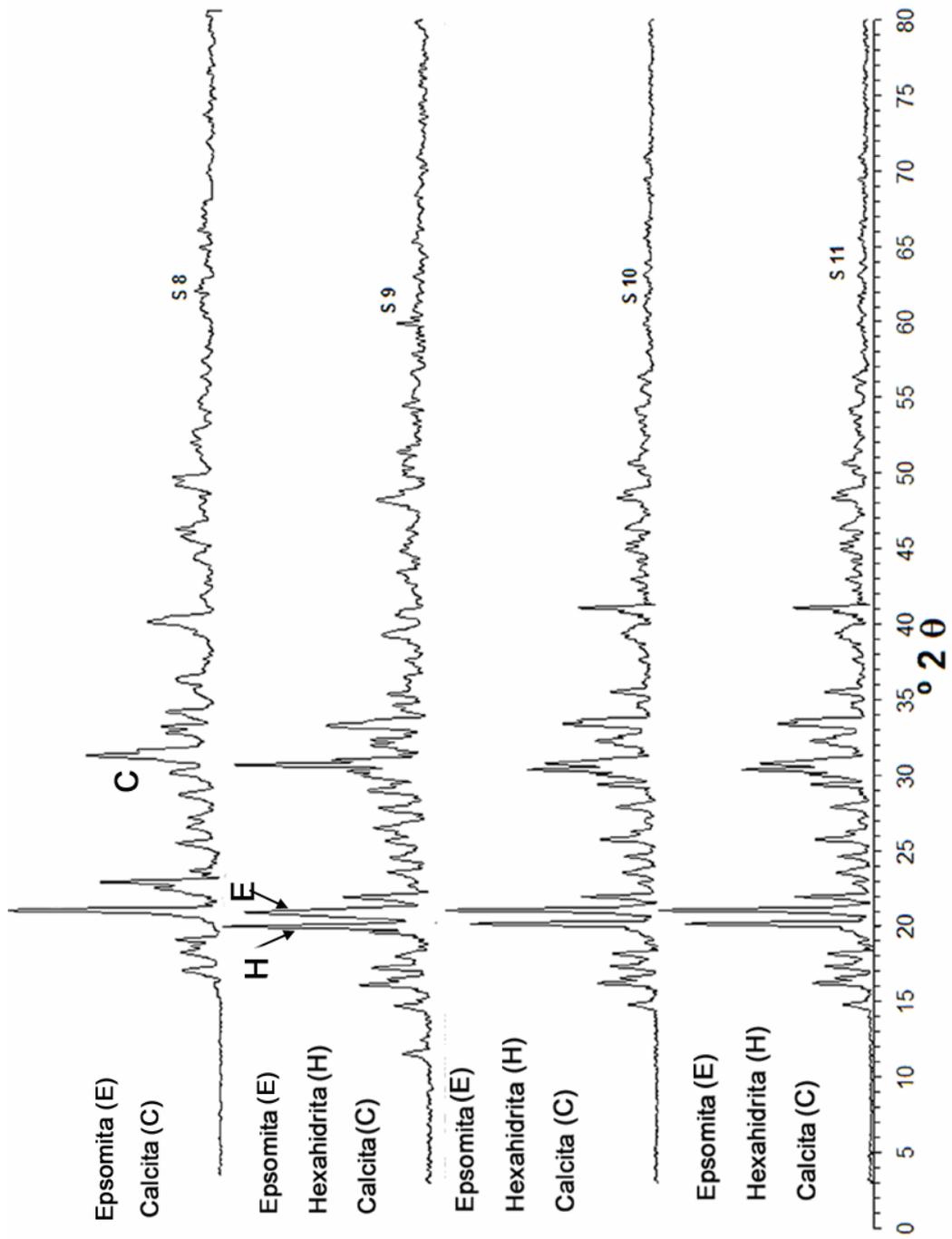
**Figura 21.** Difractogramas de las muestras de sales del Monasterio de San Jerónimo del grupo F (muestreo: septiembre 2004) (continuación).



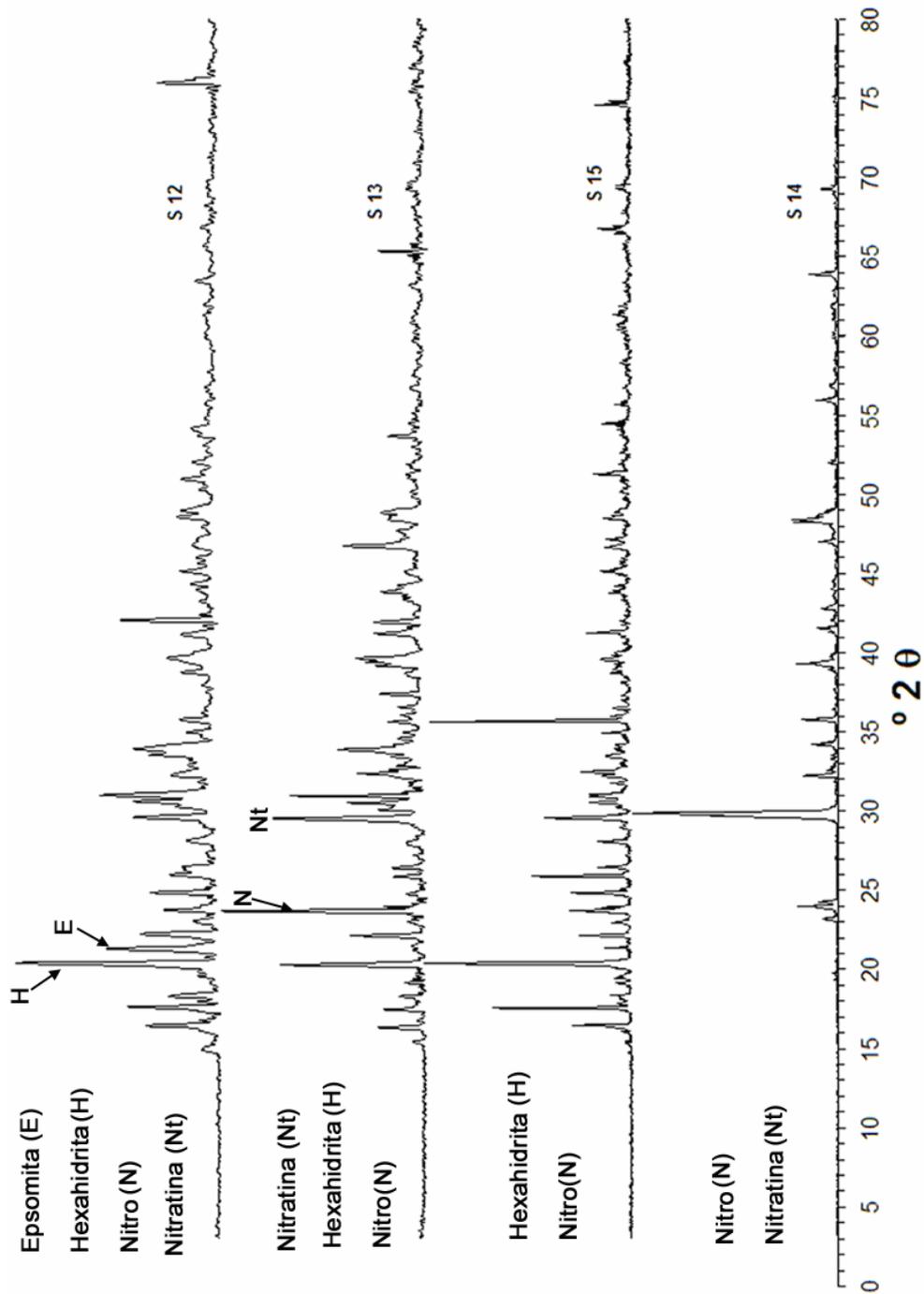
**Figura 22.** Difractogramas de las muestras de sales del Monasterio de San Jerónimo del grupo G (muestreo: septiembre 2004).



**Figura 23.** Difractogramas de las muestras de sales del Monasterio de San Jerónimo del grupo H (muestreo: septiembre 2004).



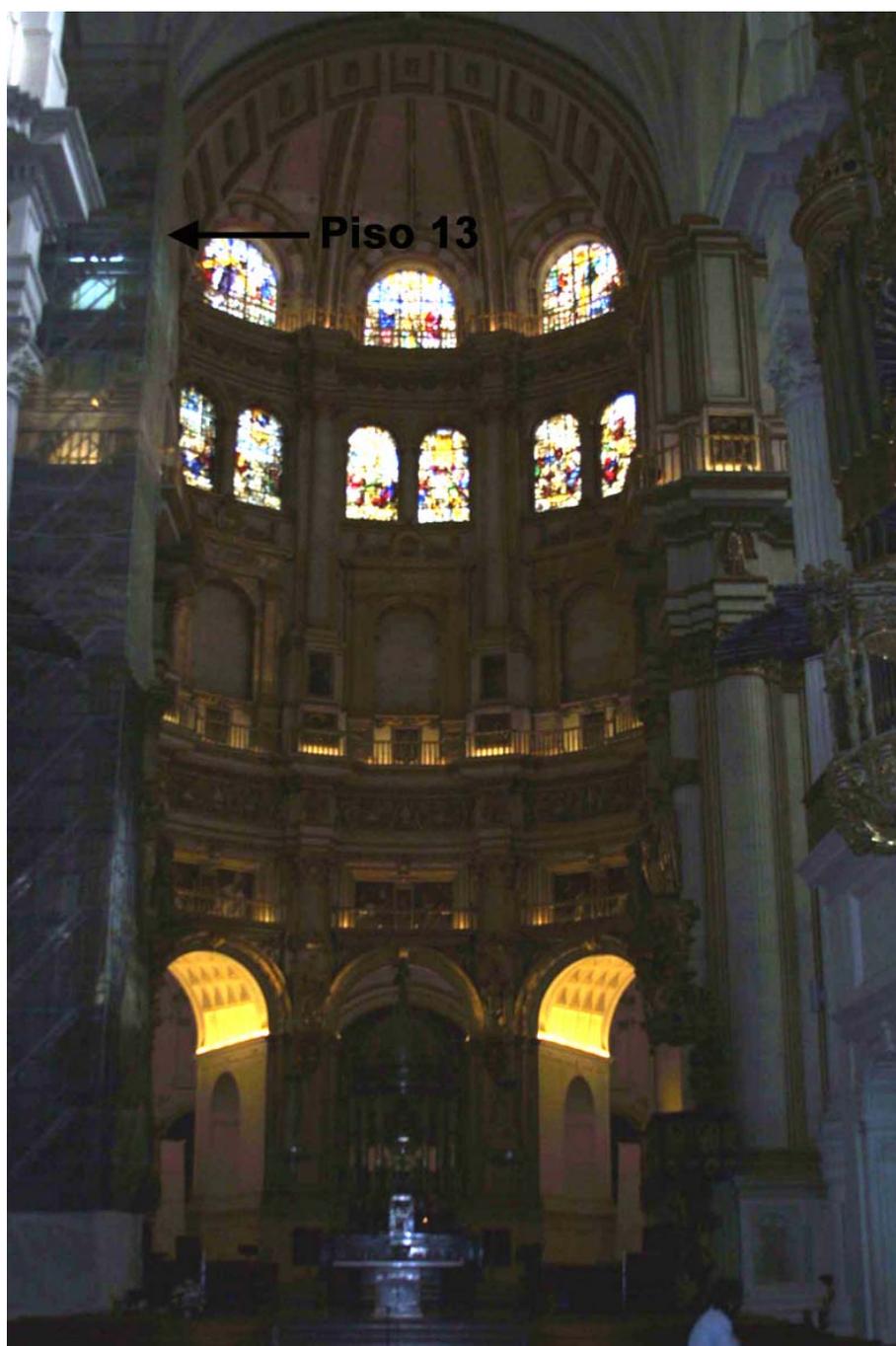
**Figura 24.** Difractogramas de las muestras de sales de la Iglesia del Sagrario (muestreo: septiembre 2004). La localización de las muestras se recoge en la figura 2.12a.



**Figura 25.** Difractogramas de las muestras de sales de la Iglesia del Sagrario (muestreo: septiembre 2004) (continuación). La localización de las muestras se recoge en la figura 2.12a.

**Tabla 2.** Localización y códigos de las muestras de la Catedral de Granada (muestreo 13/09/2004) cuyos difractogramas aparecen en las Figuras 27 a 29.

<i>Muestra</i>	<i>Localización</i>	<i>Tipo de muestra</i>	<i>Descripción</i>
Ct 1	Piso 13	SALES	Mortero a 50 cm de altura (zona ladrillos)
Ct 2	Piso 13	SALES	Ladrillo a 40 cm de altura, punto marcado como 3 (zona ladrillos)
Ct 3	Piso 13	SALES	Mortero a 30 cm de altura (zona ladrillos)
Ct 4	Piso 13	SALES	Calcarenita a 50 cm de altura (zona ladrillos)
Ct 5	Piso 13	SALES	Calcarenita a 50 cm de altura (lateral de la columna); en esta zona hay mortero recubriendo la calcarenita y presenta abundante pérdida de material; la muestra se ha cogido debajo del mortero, el mortero recubre los ladrillos y continúa en la columna
Ct 6	Piso 13	SALES	Calcarenita a 50 cm del suelo (frente de columna)
Ct 7	Piso 13	CALCARENITA + SALES	Desplacado de calcarenita con sales pegadas, parece ser consolidado (base columna)
Ct 9	Piso 13	MORTERO + SALES	Placas que saltan de 1 cm de grosor, no hay eflorescencias (Base de la columna)
Ct 29	Cornisa Sur	CALCARENITA + SALES	Calcarenita con sales del estribo derecho. Altura similar al nivel 13. Bajo la puerta de madera que da acceso a las cubiertas
Ct 30	Cornisa Sur	CALCARENITA + SALES	Sales en calcarenita. Misma situación que Ct29
Ct 31	Cornisa Sur	SALES	Eflorescencias sobre calcarenita. Misma situación que Ct29
Ct 32	Cornisa Sur	SALES	Eflorescencias sobre calcarenita. Misma situación que Ct29



**Figura 26.** Localización de las muestras de la Catedral de Granada (muestreo 13/09/2004).

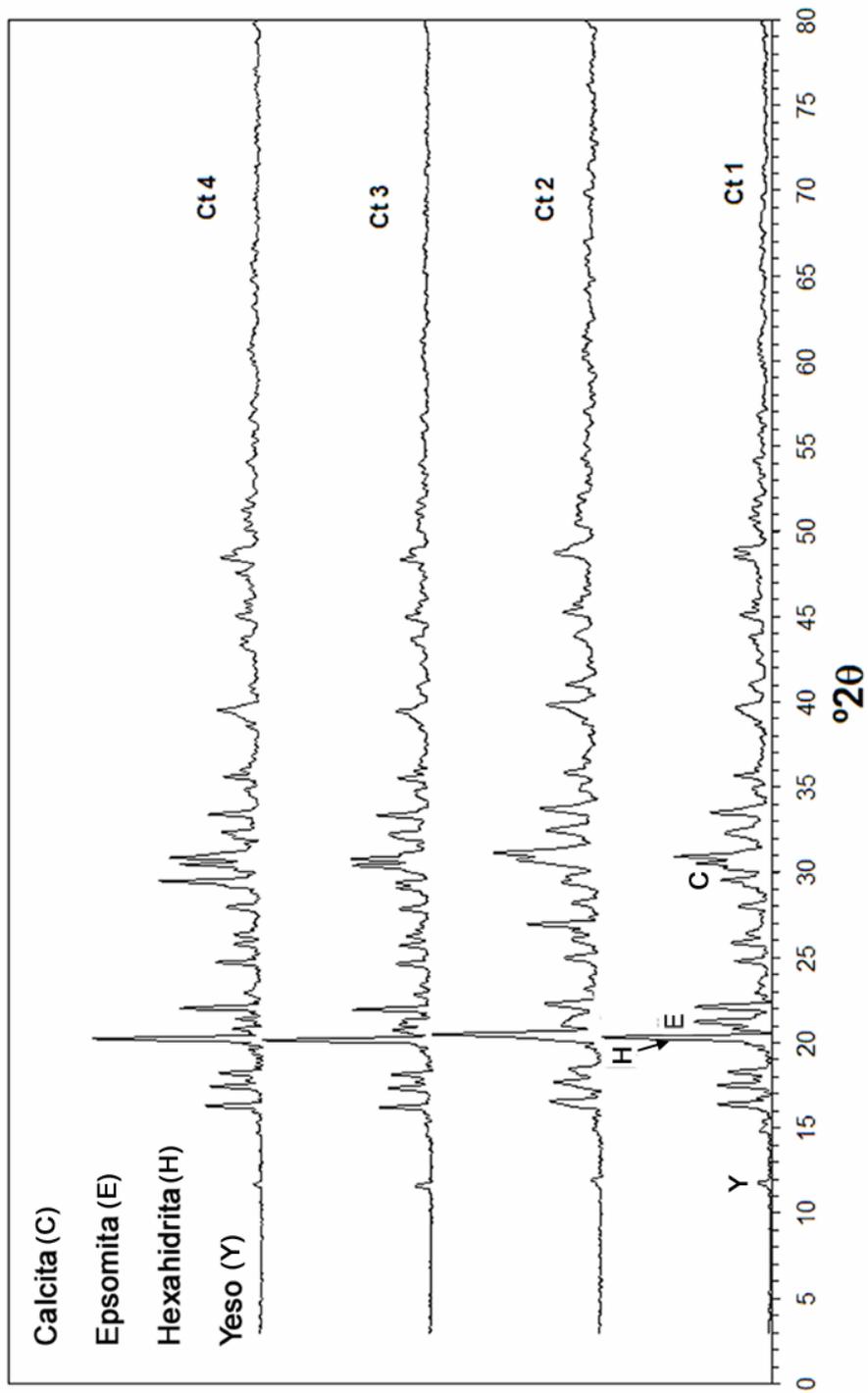
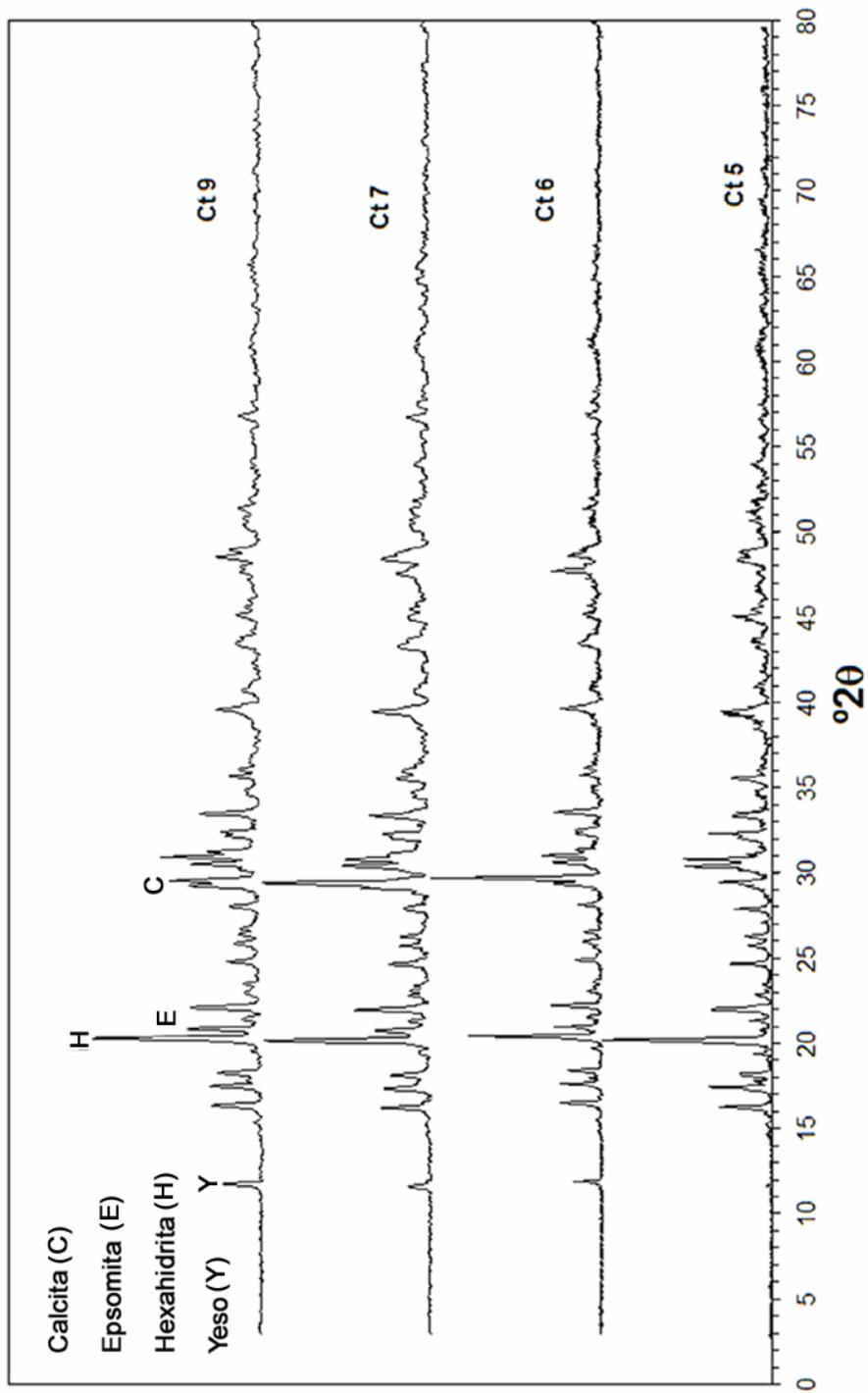


Figura 27. Difractogramas de las muestras de sales de la Catedral de Granada (muestreo: septiembre 2004).



**Figura 28.** Difractogramas de las muestras de sales de la Catedral de Granada (muestreo: septiembre 2004) (continuación).

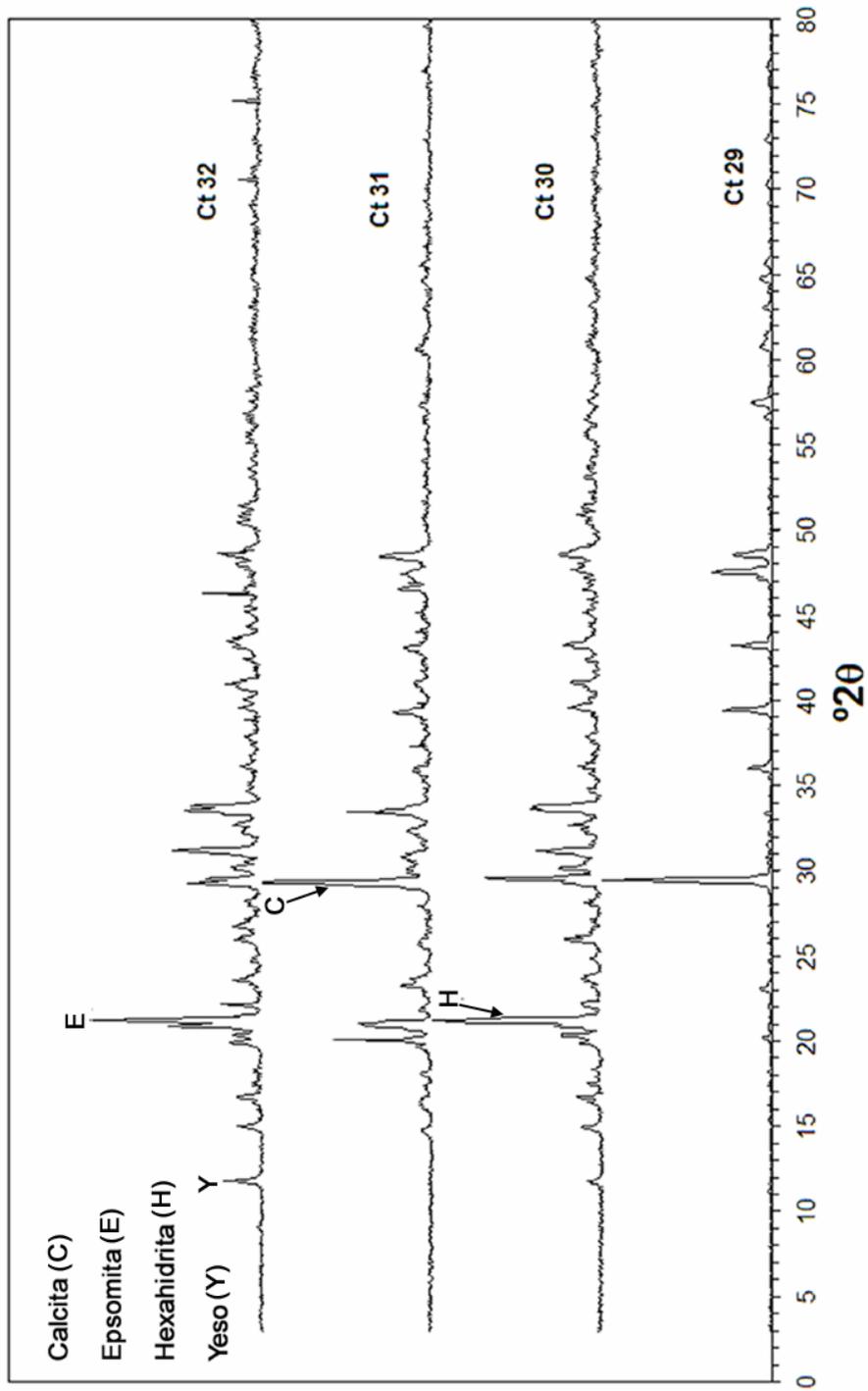
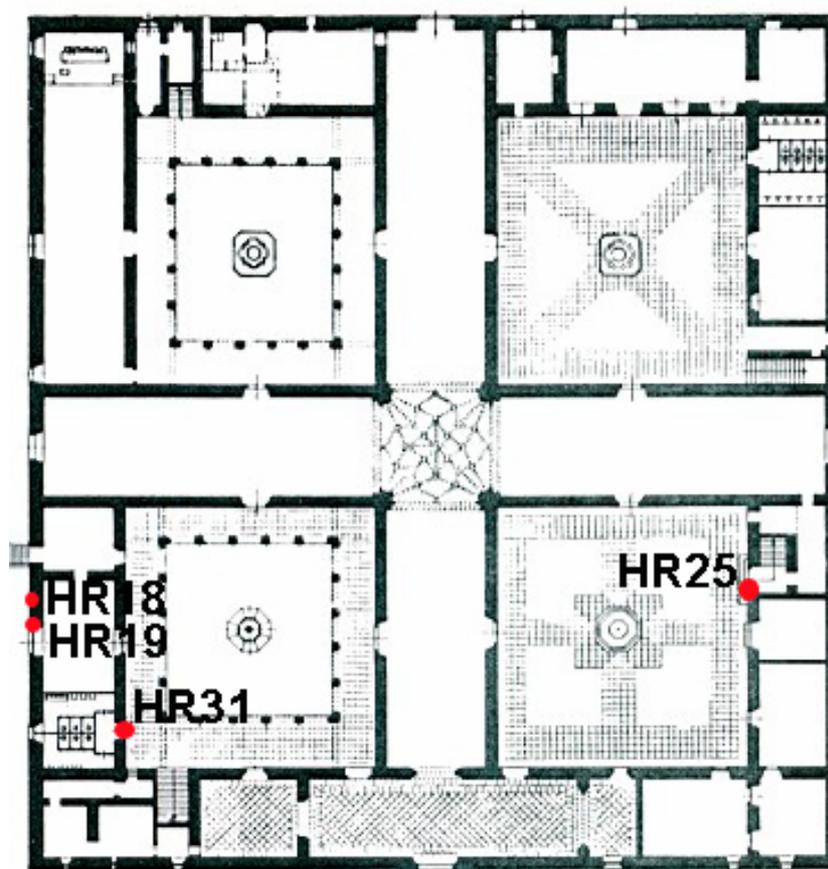


Figura 29. Difractogramas de las muestras de sales de la Catedral de Granada (muestreo: septiembre 2004) (continuación).

**Tabla 3.** Localización y códigos de las muestras de sales del Hospital Real.

<i>Muestra</i>	<i>Localización</i>
HR 18	Fachada OESTE
HR 19	Fachada OESTE
HR 25	Patio 1
HR 31	Patio 4

**Figura 30.** Plano de planta del Hospital Real en el que se indica la localización de las muestras de sales.

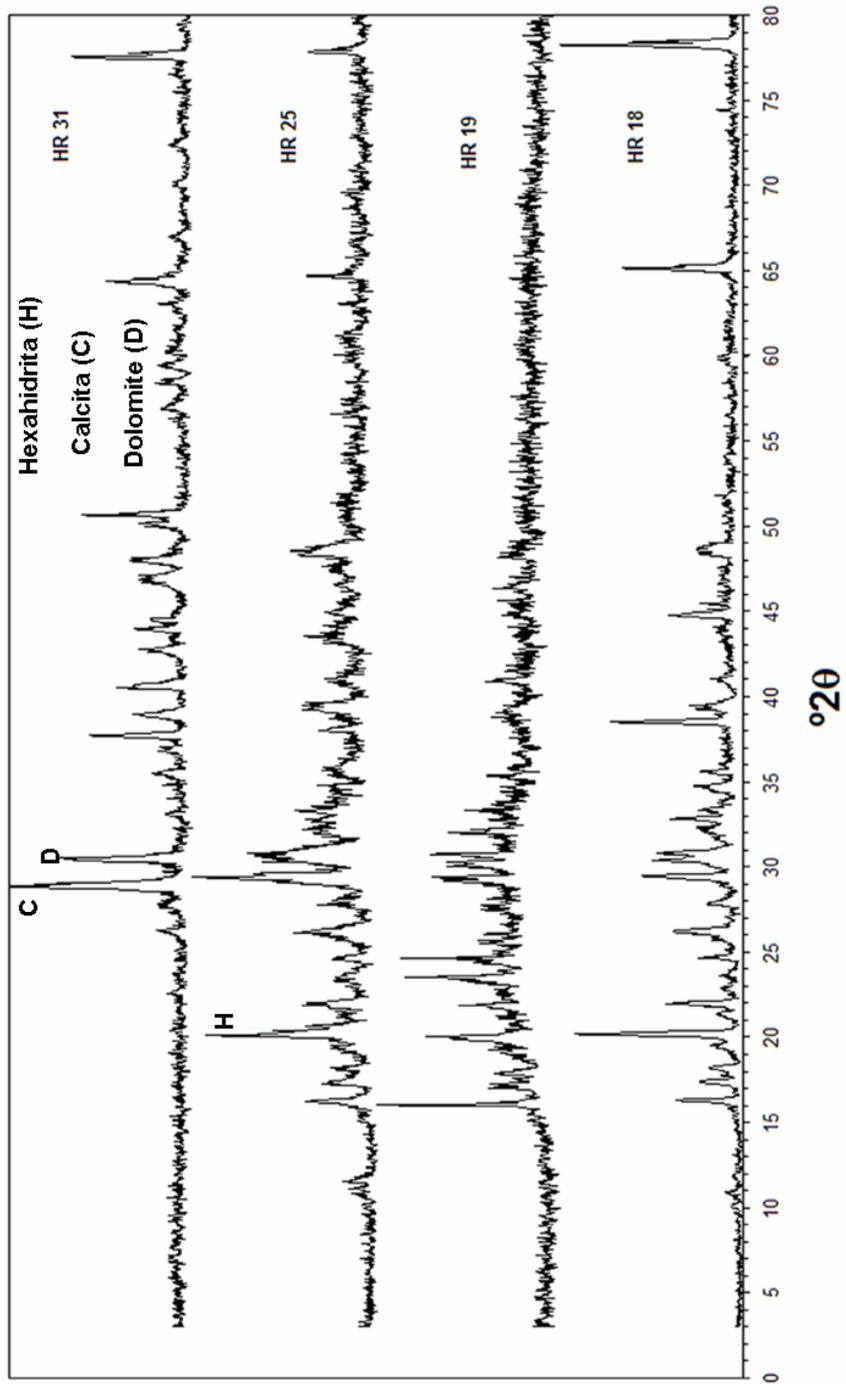


Figura 31. Difractogramas de las muestras de sales del Hospital Real.

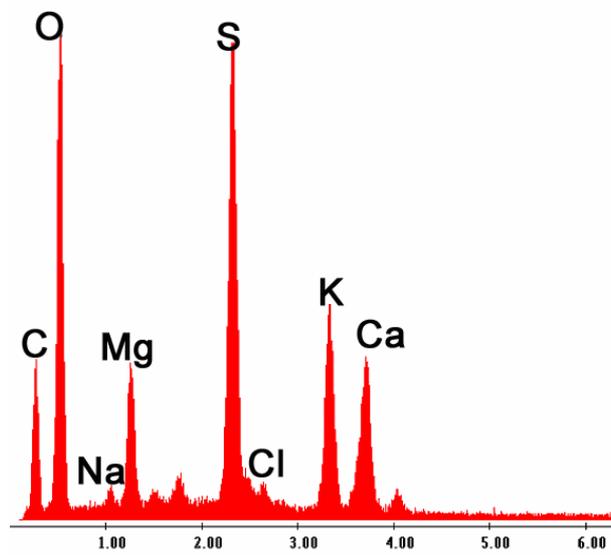
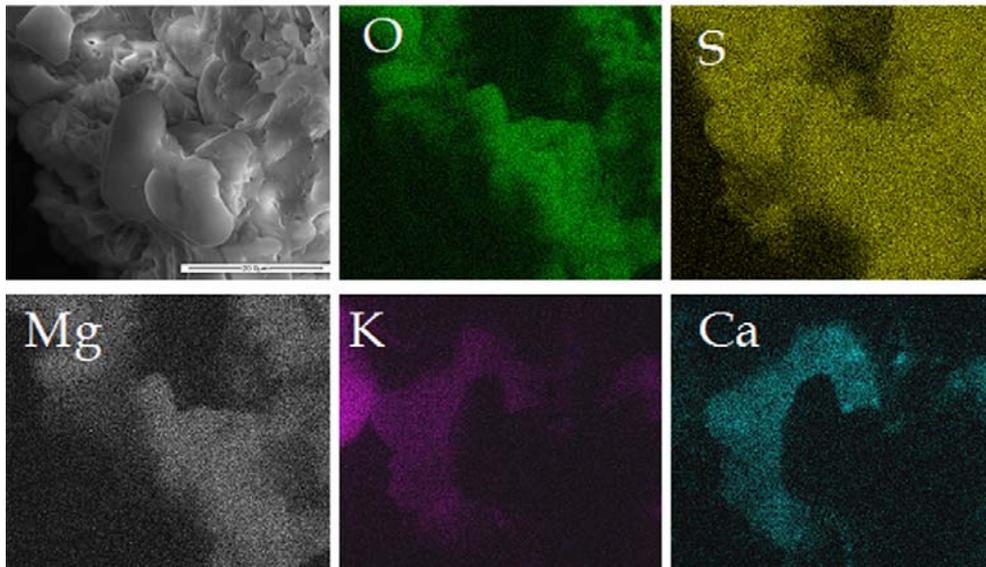


Figura 32. Análisis mediante ESEM/EDX de las muestras de sales del Hospital Real.