

Modificadores de la cristalización de sales en medios porosos contaminados con sales dobles

Blanca Zorzalejos Vicens (1*), Miguel Gómez Heras (1), Encarnación Ruiz-Agudo (2)

(1) Departamento de Geología y Geoquímica. Universidad Autónoma de Madrid, 28049, Madrid (España)

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

* corresponding author: blanca.zorzalejos@uam.es

Palabras Clave: Bloedita, Modificadores, Patrimonio construido. **Key Words:** Bloedite, Modifiers, Built heritage.

INTRODUCCIÓN

El daño ocasionado por la cristalización de sales en el interior de los materiales es uno de los mecanismos de alteración más agresivos que se conoce y una de las principales causas de degradación del patrimonio construido. A pesar de que las sales dobles son comúnmente halladas tanto en la naturaleza como en el patrimonio construido, los mecanismos por los que cristalizan y el daño que genera no ha sido estudiado en profundidad. Tampoco se ha determinado el tipo de tratamiento más adecuado desde el ámbito de la conservación y la restauración del patrimonio. En las últimas décadas, el estudio de los modificadores de la cristalización de las sales está siendo cada vez más abordado desde distintas perspectivas precisamente para esta aplicación y los resultados iniciales de distintos estudios realizados parecen ser positivos (Lubelli y van Hees, 2007; Granneman et al., 2019; Martínez-Martínez et al., 2021).

La bloedita ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) es una sal doble de sulfato sódico (Na_2SO_4) y sulfato magnésico (MgSO_4), cuyo comportamiento, en términos de solubilidad y cristalización, es más complejo que el de sus sales individuales constituyentes. De acuerdo con Lindström et al. (2015), se trata de una sal doble de solubilidad incongruente que, a temperatura ambiente, forma otras varias fases metaestables que aumentan la complejidad del estudio de su mecanismo de cristalización y el daño a materiales porosos asociado. En nuestro caso, se recurrió a esta sal doble y a tres modificadores distintos: ácido aminotris-metilenfosfónico (ATMP), el cual ha presentado resultados prometedores en investigaciones previas (Ruiz-Agudo, 2007; Zorzalejos Vicens, 2025); poliacrilato sódico (PA) y ácido cítrico (AC), ambos compuestos orgánicos muy empleados en sectores industriales, pero menos investigados en relación con la conservación de patrimonio (Bracciale et al., 2020, Ruiz-Agudo et al., 2024)

Por lo general, los ensayos normalizados de alteración acelerada por cristalización de sales no tienen en cuenta a las sales dobles, por lo que, para la investigación actual, se recurrió al ensayo propuesto por Lindström et al. (2015), dividido en dos fases: una de humectación y otra de secado. Se complementó el ensayo mediante la caracterización de todos los materiales empleados mediante, por ejemplo, difracción de rayos X (DRX) o la medición de la velocidad de propagación de ultrasonidos (VPU).

MATERIALES Y MÉTODOS

Para el estudio, se utilizaron probetas de caliza de Bateig (Alicante) y de cerámica preparadas a partir de arcillas de Jun (Granada), dado que ambos son dos de los materiales más empleados en el patrimonio histórico construido madrileño en el siglo XIX. Tal y como se ha señalado anteriormente, se tomó como referencia el ensayo propuesto por Lindström et al. (2015). Se prepararon previamente las probetas, sellándolas por sus cuatro caras laterales con Parafilm© antes de saturarlas por inmersión en las soluciones salinas empleadas en el estudio.

Estas soluciones fueron tres, equimolares y a distintas concentraciones cada una: (a) 0,578 mol/kg H_2O , (b) 1,162 mol/kg H_2O , y (c) 1,740 mol/kg H_2O . A su vez, cada una de ellas se preparó con dos concentraciones de cada uno de los aditivos seleccionados, 10^{-2}M (0,01M) y 10^{-3}M (0,001M). La primera fase del ensayo consistió, como se ha mencionado, en la saturación de las probetas por inmersión a 80°C para evitar la cristalización de sales simples y durante 24h, tras pesarlas para obtener su peso seco. Una vez finalizada la inmersión, se pesaron las probetas para obtener el peso saturado. De esta manera, se pudo estimar la carga de sales. El secado de las probetas, que duró una

semana, se realizó a esa misma temperatura, después de haber retirado el sellado de las caras laterales y haberlo mantenido únicamente en la cara sobre la que se apoyaron.

Al término de la semana de secado, se volvieron a pesar las probetas y se dio pie a la segunda fase del ensayo. Esta fue la de re-humectación, realizada con micropipeta, aportando 400µL de cada solución salina en las probetas correspondientes, tanto las soluciones control sin aditivos como con las soluciones con cada uno de los modificadores. Se decidió emplear las mismas soluciones de sales dobles para aproximarse más a las condiciones a las que se encontrarían los materiales expuestos. A continuación, se volvieron a introducir las probetas en la estufa durante una semana, reiniciándose el ciclo. Esta metodología de trabajo permitiría simular un entorno para las probetas más real, además de aportar información concreta sobre las especificidades de las sales dobles y el daño que ocasionan. El empleo de los modificadores de cristalización completa este marco, dado que su interacción con estas sales (y bajo estas condiciones) probablemente sea la más aproximada a aquella que se produciría en el exterior.

RESULTADOS

Los resultados preliminares del experimento mostraron diferencias notables entre el grupo de las probetas control comparado con los grupos con modificadores y, a su vez, entre ellos. Los resultados de las probetas con modificadores descritos a continuación se refieren únicamente a la primera concentración de los aditivos (10^{-2} M (0,01M)).

Las probetas control se degradaron en los dos ciclos iniciales, sobre todo las calizas. Las principales alteraciones en estas últimas fueron erosión superficial, formación de ampollas y agrietamiento de esquinas. Estas dos últimas evolucionaron, ocasionando fracturación, disgregación y estallidos en aristas. En el caso de las probetas cerámicas, los daños observados fueron fundamentalmente fisuras y erosión superficial que no suponían un riesgo real para la probeta.

Por el contrario, las probetas con ATMP y AC mantuvieron un mejor estado de conservación en el mismo número de ciclos, presentando únicamente fisuración en algunas de las probetas. Las probetas calizas con PA sí presentaban daños más similares a las del grupo control, aunque más puntuales: esquinas estalladas, ampollas y erosión superficial. De nuevo, las cerámicas parecían conservarse mejor frente a la acción de la sal doble.

REFERENCIAS

- Bracciale, M.P., Sammut, S., Cassar, J., Santarelli, M.L., Marrocchi, A. (2020): Molecular Crystallization Inhibitors for Salt Damage Control in Porous Materials. An Overview. *Molecules*, **25** (8), 1873. DOI: 10.3390/molecules25081873.
- Granneman, S.J.C., Lubelli, B., Van Hees, R.P.J. (2019): Mitigating salt damage in building materials by the use of crystallization modifiers – a review and outlook. *J. Cult. Her.*, **40**, 183-194. DOI: 10.1016/j.culher.2019.05.004.
- Lindström, N., Heitmann, N., Linnow, K., Steiger, M. (2015): Crystallization behavior of NaNO₃–Na₂SO₄ salt mixtures in sandstone and comparison to single salt behavior. *Appl. Geochem.*, **63**, 116-132. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2015.07.007.
- Lubelli, B., Van Hees, R.P.J. (2007): Effectiveness of crystallization inhibitors in preventing salt damage in building materials. *J. Cult. Her.*, **8** (3), 223-234. DOI: 10.1016/j.culher.2007.06.001.
- Martínez-Martínez, J., Torrero, E., Sanz, D., y Navarro, V. (2021): Salt crystallization dynamics in indoor environments: Stone weathering in the Muñoz Chapel of the Cathedral of Santa María (Cuenca, central Spain). *J. Cult. Her.*, **47**, 123-132. DOI: 10.1016/j.culher.2020.09.011.
- Ruiz-Agudo, E. (2007): Prevención del daño debido a la cristalización de sales en el patrimonio histórico construido mediante el uso de inhibidores de la cristalización. Tesis Doctoral, Universidad de Granada, 351 p.
- , Ibañez-Velasco, A., Ruiz Agudo, C., Bonilla-Correa, S., Elert, K., Rodríguez-Navarro, C. (2024): Damage of porous building stone by sodium carbonate crystallization and the effect of crystallization modifiers. *Constr. Build. Mater.*, **411**, 134591. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2023.134591.
- Zarzalejos Vicens, B., Ruiz-Agudo, E., Bonilla-Correa, S. (2025): Inhibidores de cristalización salina en la conservación de madera y cerámica arqueológicas en las Salinas Espartinas (Ciempozuelos, Madrid). *Ge-conservación*, **28** (1), 175–187. DOI: 10.37558/gec.v28i1.1451.