



Departamento de Engenharia Civil

Análise macroscópica do efeito de dois modificadores de cristalização com baixa toxicidade

André Manuel Correia Cardeira

(Licenciado em Ciências da Engenharia Civil)

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Civil na especialidade de Reabilitação de Edifícios. A presente dissertação foi realizada no Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC).

Orientadora: Doutora Teresa Cláudio Diaz Gonçalves
Co-Orientadora: Doutora Maria Paulina Faria Rodrigues

JÚRI

Presidente: Doutor Valter José da Guia Lúcio
Vogais: Doutor Fernando Manuel Anjos Henriques
Doutora Teresa Cláudio Diaz Gonçalves
Doutora Maria Paulina Faria Rodrigues

Maio de 2010

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos aqueles que contribuíram para a realização da presente dissertação, em particular:

Ao Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC), pelo estágio e pelas condições que me proporcionou.

À minha orientadora, Doutora Teresa Gonçalves, pelo acompanhamento, disponibilidade, material de estudo fornecido, sugestões para os problemas surgidos e ajuda final na revisão da dissertação.

À minha co-orientadora, Doutora Paulina Faria, pela sugestão do tema e pelo convite que me permitiu realizar a presente dissertação no LNEC.

Ao Núcleo de Materiais Pétreos e Cerâmicos do LNEC, na pessoa do seu responsável Eng^o João Manuel Mimoso, onde realizei a campanha experimental deste trabalho.

Um agradecimento especial a:

Doutora Assunta Marrocchi, pelo fornecimento dos dois modificadores de cristalização e a Doutora JoAnn Cassar pela disponibilização da pedra de Malta.

João Júnior, pelos ensinamentos, ajuda e conselhos em praticamente todos os ensaios realizados, pela realização dos ensaios de porosidade acessível à água, massa volúmica e teor máximo de água de absorção e porometria por intrusão de mercúrio, pela pesagem de provetes na minha ausência e pela amizade construída ao longo desta dissertação.

José Costa, pela ajuda prestada na execução dos provetes de argamassa de cal aérea e na aplicação de silicone em caixas de acrílico, bem como pela aplicação de mástique na preparação do ensaio de permeabilidade ao vapor de água.

João Ribeiro, pelos conselhos dados para a realização das soluções, pela ajuda no sentido de encontrar ou adquirir vários do material necessário para os ensaios, bem como pela pesagem de provetes na minha ausência.

Ao Núcleo de Betões do LNEC, por possibilitar a colocação dos provetes de argamassa de cal aérea na sua câmara de carbonatação.

À Técnica superior Etelvina Leitão do Núcleo de Química do LNEC, pela realização dos ensaios da tensão superficial.

À Doutora Ana Maria Esteves pelo fornecimento das tabelas de máxima solubilidade do cloreto de sódio e do sulfato de sódio.

À Doutora Lina Nunes, por esclarecer amavelmente alguns conceitos acerca da avaliação da toxicidade.

Aos meus colegas do LNEC, Vânia Brito, Idália Gomes e Pedro Puim, pelos bons momentos passados e pela ajuda na resolução de determinados problemas. Um especial agradecimento à Vânia Brito, pelos conselhos dados em função da experiência que adquiriu no decorrer da sua dissertação, de modo a que eu contornasse os problemas que lhe tinham surgido nos ensaios que tínhamos em comum.

À Ana, por todo o apoio e carinho proporcionado, os quais foram imprescindíveis para a realização desta dissertação.

À minha família, em especial à minha mãe, por todo o apoio e incentivo prestado.

ANÁLISE MACROSCÓPICA DO EFEITO DE DOIS MODIFICADORES DE CRISTALIZAÇÃO COM BAIXA TOXICIDADE

RESUMO

A presente dissertação visa avaliar a eficácia de dois modificadores de cristalização com baixa toxicidade quando em aplicados em dois materiais porosos, contaminados com dois tipos de sal. Foram testados o ácido cítrico e o ácido fosfocítrico, aplicados por absorção capilar ou por pulverização, em provetes de argamassa de cal aérea ou pedra de Malta saturados com soluções salinas de cloreto de sódio ou sulfato de sódio a 10% (percentagem ponderal). Foi efectuada uma análise macroscópica do efeito dos dois modificadores, baseada em ensaios de secagem. A pesquisa do estado-da-arte incidiu sobre as características dos materiais porosos, transporte de água, sais solúveis e modificadores de cristalização. Na campanha experimental foram ainda realizados ensaios de caracterização da argamassa fresca, da argamassa endurecida e da pedra de Malta utilizadas. Determinaram-se também as características de porosidade, permeabilidade ao vapor de água, tensão superficial e evaporação das soluções, capilaridade e secagem.

O trabalho realizado permitiu conhecer os principais desenvolvimentos recentes sobre modificadores de cristalização e concluir sobre a influência na secagem e a relevância dos dois modos de aplicação testados do ácido cítrico e do ácido fosfocítrico.

Palavras-chave: ácido cítrico, ácido fosfocítrico, cloreto de sódio, inibidores de cristalização, materiais porosos, modificadores de cristalização, sais solúveis, secagem, sulfato de sódio.

MACROSCOPIC ANALYSIS OF THE EFFECT OF TWO CRYSTALLIZATION MODIFIERS WITH LOW TOXICITY

ABSTRACT

This dissertation aims at the evaluation of the effectiveness of two crystallization modifiers with low toxicity when applied in two types of porous material, contaminated with two soluble salts. The tested modifiers were the citric acid and the phosphocitric acid which were applied by capillary absorption or by spray, in air-lime mortar or Globigerina limestone specimens saturated with saline 10 w% solutions of sodium chloride or sodium sulphate. A macroscopic analysis of the effect of the two modifiers was carried out, based on evaporation drying tests. The state-of-the-art research focused the characteristics of porous materials, water transport, soluble salts and crystallization modifiers. The experimental work included also characterization of the fresh mortar, hardened mortar and Globigerina limestone. Porosity, water vapour permeability, surface tension and evaporation of solutions, capillarity and drying behaviour are the main measured characteristics.

This work allowed to know the main recent developments about crystallization modifiers and conclude about the influence on drying and the relevancy of the application technique of the citric and phosphocitric acids.

Key-words: citric acid, crystallization inhibitors, crystallization modifiers, drying, phosphocitric acid, porous materials, sodium chloride, sodium sulphate, soluble salts.

ÍNDICE DO TEXTO

1 INTRODUÇÃO	
1.1 ENQUADRAMENTO	3
1.2 ÂMBITO E OBJECTIVOS	5
1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	5
2 ESTADO-DA-ARTE	
2.1 MATERIAIS POROSOS	9
2.1.1 <i>Características gerais</i>	9
2.1.2 <i>Argamassas de cal aérea</i>	10
2.1.3 <i>Pedra de Malta</i>	13
2.2 TRANSPORTE DE ÁGUA	15
2.2.1 <i>Origens da humidade</i>	15
2.2.2 <i>Migração sob a forma de vapor</i>	17
2.2.3 <i>Migração de água na fase líquida</i>	20
2.2.4 <i>Secagem de materiais porosos</i>	23
2.3 SAIS SOLÚVEIS	25
2.3.1 <i>Características gerais</i>	25
2.3.2 <i>Cristalização</i>	26
2.3.3 <i>Mecanismos de degradação</i>	28
2.3.4 <i>Influência dos sais na secagem</i>	29
2.3.5 <i>Cloreto de sódio e Sulfato de sódio</i>	30
2.4 MODIFICADORES DE CRISTALIZAÇÃO	31
2.4.1 <i>Forma de actuação, potencialidades e limitações</i>	31
2.4.2 <i>Ácidos Cítrico e Fosfocítrico</i>	33
3 CAMPANHA EXPERIMENTAL	
3.1 PLANEAMENTO	39
3.2 EXECUÇÃO DE PROVETES	41
3.2.1 <i>Provetes de argamassa de cal aérea</i>	41
3.2.2 <i>Provetes de pedra de Malta</i>	45
3.3 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	45
3.3.1 <i>Espalhamento da argamassa fresca</i>	45
3.3.2 <i>Massa volúmica aparente da argamassa fresca</i>	47
3.3.3 <i>Porosidade acessível à água, massa volúmica e teor máximo de água de absorção</i>	48
3.3.4 <i>Porometria por intrusão de mercúrio</i>	50
3.3.5 <i>Permeabilidade ao vapor de água</i>	52
3.4 ENSAIOS DE COMPORTAMENTO - MÉTODOS	55
3.4.1 <i>Procedimento do ensaio de capilaridade</i>	55
3.4.2 <i>Procedimento do ensaio de secagem</i>	57
3.4.3 <i>Preparação das soluções</i>	58
3.5 ENSAIOS PRELIMINARES DE SECAGEM	59
3.6 ENSAIOS DE COMPORTAMENTO COM CONCENTRAÇÃO DE MODIFICADORES DE 10^{-5} M	63
3.6.1 <i>Capilaridade</i>	63
3.6.2 <i>Secagem</i>	65
3.6.3 <i>Avaliação das alterações físicas dos provetes</i>	67
3.6.4 <i>Evaporação em superfícies livres das soluções</i>	69
3.7 ENSAIOS DE COMPORTAMENTO COM CONCENTRAÇÃO DE MODIFICADORES DE 10^{-4} M	72

3.7.1 Alteração da concentração dos modificadores de cristalização.....	72
3.7.2 Capilaridade.....	72
3.7.3 Secagem (modificadores aplicados por absorção capilar).....	75
3.7.4 Avaliação das alterações físicas dos provetes (modificadores aplicados por absorção capilar).....	77
3.7.5 Secagem (modificadores aplicados por pulverização).....	79
3.7.6 Avaliação das alterações físicas dos provetes (modificadores aplicados por pulverização).....	83
3.8 DETERMINAÇÃO DA TENSÃO SUPERFICIAL DAS SOLUÇÕES.....	85
3.9 DISCUSSÃO.....	88
4 SUMÁRIO, CONCLUSÕES E DESENVOLVIMENTOS FUTUROS	
4.1 SUMÁRIO.....	93
4.2 CONCLUSÕES.....	94
4.3 DESENVOLVIMENTOS FUTUROS.....	95
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	97

ANEXO I – Resultados das massas volúmicas, porosidade e teor máximo de água

ANEXO II – Resultados da permeabilidade ao vapor de água

ANEXO III – Resultados da absorção de água por capilaridade

ANEXO IV – Resultados da evaporação em superfícies livres das soluções

ÍNDICE DE FIGURAS

2 ESTADO-DA-ARTE

Figura 2.1- Representação de um material com porosidade aberta.....	9
Figura 2.2 – Representação de um material com porosidade fechada.....	9
Figura 2.3 – Higroscopicidade	10
Figura 2.4- Ciclo da cal aplicado às argamassas de cal aérea de construção	11
Figura 2.5 – Localização geográfica das ilhas maltesas	13
Figura 2.6- Localizações possíveis da pedra de Malta nas ilhas de Gozo e Malta.....	14
Figura 2.7- Pedra de Malta cortada em blocos prismáticos.....	14
Figura 2.8 – Ilustração do ensaio de permeabilidade ao vapor de água	18
Figura 2.9 – Exemplo de um menisco côncavo e convexo	20
Figura 2.10 - Esquema das forças inter-moleculares de um líquido	21
Figura 2.11 – Provette em imersão parcial	22
Figura 2.12- Curvas típicas de absorção por capilaridade de materiais porosos.....	22
Figura 2.13 – Fases de secagem	24
Figura 2.14 – Curva de secagem típica de materiais porosos.....	24
Figura 2.15 - Diagrama de fase humidade relativa/temperatura do sulfato de sódio	31
Figura 2.16 – Estrutura molecular do ácido cítrico	33
Figura 2.17 – Estrutura molecular do ácido fosfocítrico	33

3 CAMPANHA EXPERIMENTAL

Figura 3.1- Cal aérea hidratada sob a forma de pó.....	41
Figura 3.2 – Areia de rio após peneiração	42
Figura 3.3 – Areia amarela após peneiração.....	42
Figura 3.4 – Pesagem das matérias-primas	42
Figura 3.5 – Misturadora mecânica	42
Figura 3.6 – Preenchimento dos moldes com argamassa	43
Figura 3.7 – Aspecto final dos provetes antes da desmoldagem	43
Figura 3.8 - Desmoldagem dos provetes de argamassa.....	43
Figura 3.9 – Aspecto de um provete (carbonatado) após o teste com fenolftaleína.....	44
Figura 3.10 – Provette impermeabilizado após 2ª camada.....	44
Figura 3.11 – Apiloamento da argamassa	46
Figura 3.12 – Realização das 15 pancadas na argamassa.....	46
Figura 3.13 – Balanceamento do recipiente	47
Figura 3.14 – Pesagem do conjunto	47

Figura 3.15 – Vaso de vácuo.....	48
Figura 3.16 – Pesagem hidrostática	48
Figura 3.17 – FILLING.....	51
Figura 3.18 - AUTOSCAN60	51
Figura 3.19 – Célula de medição	51
Figura 3.20 – Curvas de distribuição do volume de poros da argamassa de cal aérea	52
Figura 3.21 – Câmara climática	53
Figura 3.22 – Cloreto de cálcio anidro em pó colocado dentro dos recipientes de acrílico	53
Figura 3.23 – Mástique aplicado.....	54
Figura 3.24 – Fita-cola aplicada sobre o mástique.....	54
Figura 3.25 – Taxa de difusão da argamassa de cal aérea	54
Figura 3.26 – Provetes de argamassa durante o ensaio de absorção capilar.....	56
Figura 3.27 – Balança com resolução de 0,001 g	56
Figura 3.28 – Aplicação da película.....	57
Figura 3.29 – Secagem de provetes na sala condicionada	58
Figura 3.30 – Agitador mecânico.....	59
Figura 3.31 – Curvas de secagem dos provetes de argamassa de cal aérea pertencentes às séries 1,2 e 3.....	60
Figura 3.32 – Curvas de secagem dos seis provetes iniciais de argamassa de cal aérea sujeitos à escovagem superficial	60
Figura 3.33 – Curvas de secagem dos provetes de argamassa de cal aérea (após escovagem)	61
Figura 3.34 – Curvas de secagem dos provetes de argamassa de cal aérea (após escovagem)	61
Figura 3.35 – Curvas de secagem dos provetes de pedra de Malta (após escovagem).....	62
Figura 3.36 – Caixa individual de acrílico	63
Figura 3.37 – Caixa de plástico.....	63
Figura 3.38 – Absorção capilar dos provetes	63
Figura 3.39 – Curvas de capilaridade médias para as várias soluções utilizadas	64
Figura 3.40 – Curvas médias de secagem da argamassa de cal aérea com diferentes soluções (Concentração de modificadores de 10^{-5} M).....	66
Figura 3.41 – Pormenor das curvas de secagem apresentadas na figura 3.38	66
Figura 3.42 - Pormenor de um provete contaminado com Na_2SO_4 durante o ensaio de secagem	68
Figura 3.43- Pormenor de um provete contaminado NaCl durante o ensaio de secagem	68

Figura 3.44 – Comparação entre um provete de argamassa contaminado somente com NaCl, com NaCl+Ácido Cítrico e com NaCl+Ácido Fosfocítrico, no final do ensaio de secagem	69
Figura 3.45 - Comparação entre um provete de argamassa contaminado somente com Na ₂ SO ₄ , com Na ₂ SO ₄ +Ácido Cítrico e com Na ₂ SO ₄ +Ácido Fosfocítrico, no final do ensaio de secagem	69
Figura 3.46 – Ensaio de evaporação	70
Figura 3.47 – Balança com resolução de 0.0001g	70
Figura 3.48 – Aspecto final de algumas soluções após o ensaio de evaporação	70
Figura 3.49 - Taxas de evaporação de superfícies livres das soluções para uma concentração dos modificadores de cristalização de 10 ⁻⁵ M com indicação do valor do coeficiente de determinação R ²	71
Figura 3.50 – Absorção capilar de alguns provetes	72
Figura 3.51 – Curvas de capilaridade da argamassa de cal aérea para as várias soluções	73
Figura 3.52 - Curvas de capilaridade da pedra de Malta com várias soluções	73
Figura 3.53 – Curvas médias de secagem da argamassa de cal aérea com diferentes soluções (Concentração de modificadores de 10 ⁻⁴ M)	75
Figura 3.54 - Curvas médias de secagem da pedra de Malta com diferentes soluções	76
Figura 3.55 – Comparação das curvas de secagem da argamassa e da pedra	76
Figura 3.56 – Comparação entre um provete de argamassa contaminado somente com NaCl, com NaCl+Ácido Cítrico e com NaCl+Ácido Fosfocítrico, no final do ensaio de secagem	77
Figura 3.57 - Comparação entre um provete de argamassa contaminado somente com Na ₂ SO ₄ e com Na ₂ SO ₄ +Ácido Cítrico, no final do ensaio de secagem	78
Figura 3.58 - Comparação entre um provete de pedra de Malta contaminado somente com NaCl, com NaCl+Ácido Cítrico e com NaCl+Ácido Fosfocítrico, no final do ensaio de secagem	78
Figura 3.59 - Comparação entre um provete de pedra de Malta contaminado somente com Na ₂ SO ₄ e com Na ₂ SO ₄ +Ácido Cítrico, no final do ensaio de secagem	78
Figura 3.60 - Comparação de um provete de argamassa contaminado com NaCl e outro com Na ₂ SO ₄ , após saída da câmara climática (T=70°C e HR=10%)	80
Figura 3.61 - Aplicação por pulverização de um modificador de cristalização num provete de argamassa	80
Figura 3.62 - Embebição com água dos provetes previamente contaminados com as soluções salinas - curvas de capilaridade médias da argamassa de cal aérea	81

Figura 3.63 - Embebição com água dos provetes previamente contaminados com as soluções salinas - curvas de capilaridade médias da pedra de Malta.....	81
Figura 3.64 - Curvas médias de secagem da argamassa de cal aérea com diferentes soluções (modificadores com concentração de 10^{-4} M e aplicados por pulverização).....	82
Figura 3.65 - Curvas médias de secagem da pedra de Malta com diferentes soluções (modificadores com concentração de 10^{-4} M e aplicados por pulverização).....	82
Figura 3.66 - Pormenor de um provete de argamassa de cal aérea contaminado com Na_2SO_4 , durante o ensaio de secagem.....	83
Figura 3.67 - Comparação dos provetes de pedra de Malta contaminados com Na_2SO_4 e com NaCl , durante o ensaio de secagem	83
Figura 3.68 - Comparação entre um provete de argamassa contaminado somente com NaCl , com NaCl +Ácido Cítrico e com NaCl +Ácido Fosfocítrico, no final do ensaio de secagem	84
Figura 3.69 - Comparação entre um provete de argamassa contaminado somente com Na_2SO_4 e com Na_2SO_4 +Ácido Cítrico, no final do ensaio de secagem	84
Figura 3.70 - Comparação entre um provete de pedra de Malta contaminado somente com NaCl , com NaCl +Ácido Cítrico e com NaCl +Ácido Fosfocítrico, no final do ensaio de secagem.....	85
Figura 3.71 - Comparação entre um provete de pedra de Malta contaminado somente com Na_2SO_4 e com Na_2SO_4 +Ácido Cítrico, no final do ensaio de secagem.....	85
Figura 3.72 – Tensiómetro	86

ÍNDICE DE TABELAS

3 CAMPANHA EXPERIMENTAL

Tabela 3.1- Avaliação da consistência, por espalhamento, da argamassa fresca	46
Tabela 3.2 – Massa volúmica aparente obtida nas duas amassaduras das seis séries executadas	47
Tabela 3.3 – Massa volúmica real, massa volúmica aparente, massa volúmica aparente saturada, porosidade e teor máximo de água da argamassa de cal aérea e da pedra de Malta.....	50
Tabela 3.4– Permeabilidade ao vapor de água π e espessura da camada de ar equivalente S_d da argamassa de cal aérea e da pedra de Malta	55
Tabela 3.5 - Valores do coeficiente de capilaridade da argamassa de cal aérea para as diferentes soluções (concentração dos modificadores de $10^{-5}M$).....	64
Tabela 3.6 - Valores do coeficiente de capilaridade da argamassa de cal aérea e da pedra de Malta para as diferentes soluções (concentração dos modificadores de $10^{-4}M$)	74
Tabela 3.7 – Valores obtidos de tensão superficial para as várias soluções utilizadas	87

ANEXO I

Tabela I.1 - Massa volúmica real, massa volúmica aparente e massa volúmica aparente saturada, da argamassa de cal aérea e da pedra de Malta.	I.1
Tabela I.2 - Porosidade e teor máximo de água da argamassa de cal aérea e da pedra de Malta.	I.1

ANEXO II

Tabela II.1 – Taxas de difusão da argamassa de cal aérea e da pedra de Malta.....	II.1
Tabela II.2 - Permeabilidade ao vapor de água π e espessura da camada de ar equivalente S_d da argamassa de cal aérea e da pedra de Malta	II.1

ANEXO III

Tabela III.1 - Coeficiente de capilaridade da argamassa de cal aérea para a água e soluções salinas, sem modificador (secção 3.6.1)	III.1
Tabela III.2 - Coeficiente de capilaridade da argamassa de cal aérea e da pedra de Malta para a água e soluções salinas, sem modificador (secção 3.7.2)	III.2
Tabela III.3 - Coeficiente de capilaridade da argamassa de cal aérea e da pedra de Malta para a água e soluções salinas, com ácido cítrico.....	III.3

Tabela III.4 - Coeficiente de capilaridade da argamassa de cal aérea e da pedra de Malta para a água e soluções salinas com, ácido fosfocítrico	III.3
Tabela III.5 - Coeficiente de capilaridade da argamassa de cal aérea e da pedra de Malta para a água e soluções salinas, sem modificador	III.4
Tabela III.6 - Coeficiente de capilaridade da argamassa de cal aérea e da pedra de Malta para a água e soluções salinas com, ácido cítrico	III.4
Tabela III.7- Coeficiente de capilaridade da argamassa de cal aérea e da pedra de Malta para a água e soluções salinas com, ácido fosfocítrico.....	III.5

ANEXO IV

Tabela IV.1- Taxas de evaporação de superfícies livres das soluções, para duas alturas de líquido e para uma concentração dos modificadores de cristalização de $10^{-5}M$, com indicação do valor do coeficiente de determinação	IV.1
--	------

1

INTRODUÇÃO

1.1 ENQUADRAMENTO

A presença de humidade e sais solúveis nos poros dos materiais de construção tornam possível a dissolução e a cristalização destes sais, na superfície ou no interior da rede porosa, correspondendo a cristalização neste último local a um dos mecanismos de degradação mais gravosos de materiais como a pedra, o tijolo cerâmico e as argamassas.

A cristalização de sais solúveis afecta especialmente os edifícios antigos (edifícios anteriores à utilização do cimento Portland) onde os problemas de humidade são correntes (Henriques 2007, por exemplo). Esta humidade pode manifestar-se sob diversas formas. Segundo o mencionado autor, a humidade do terreno e a de higroscopicidade são as formas mais habituais nas construções antigas, podendo surgir isoladamente ou em conjunto. Para Gonçalves (2007) a condensação é também uma origem relevante em edifícios antigos.

Os sais solúveis têm várias origens possíveis (mar, poluição atmosférica, terra, materiais de construção, água existente no subsolo, entre outros) e conseqüentemente podem ser de vários tipos (cloretos, sulfatos, nitratos, por exemplo). Em geral, os sais penetram nos materiais de construção após terem sido dissolvidos pela água, alojando-se no seu interior. Posteriormente, poderão cristalizar e provocar sérios danos nestes materiais, geralmente durante processos evaporativos de secagem. Pode dizer-se pois que a acção dos sais está intimamente ligada com a migração de humidade.

A prevenção, ou pelo menos atenuação, dos danos devidos à cristalização dos sais solúveis é essencial no âmbito da conservação e da reabilitação de edifícios antigos. Mas, alguns dos processos utilizados na prática, como é o caso da substituição de elementos ou materiais danificados, não são por vezes possíveis, especialmente no caso dos monumentos. Devido à sua grande importância histórica e às obras artísticas (frescos, por exemplo) que muitas vezes possuem, os materiais presentes em monumentos históricos são frequentemente insubstituíveis e devem ser preservados da degradação.

A utilização de modificadores de cristalização é uma técnica que actualmente capta a atenção de diversos investigadores a nível internacional (Rodríguez-Navarro *et al.* 2002; Selwitz e Doehne 2002; Marrochi *et al.* 2005, 2006a, b, c, d; Ruiz-Agudo *et al.* 2006, 2008; Ruiz-Agudo 2007b; Lubelli e van Hees 2007; Cassar *et al.* 2008, por exemplo). A designação “modificadores de cristalização” é aqui utilizada em vez da mais comum “inibidores de cristalização”, por se considerar a mais correcta, uma vez que engloba as quatro possíveis formas de actuação destes produtos (inibição da cristalização, promoção da nucleação, modificação do hábito dos cristais ou alteração das propriedades físicas das soluções), como se explicará mais à frente. Estes produtos são aplicados na superfície dos materiais de construção porosos, por pulverização ou com pincel, podendo diminuir os danos provocado pela cristalização de sais (Rodríguez-Navarro 2002; Ruiz-Agudo *et al.* 2006; Ruiz-Agudo 2007a; Marrochi *et al.* 2006a, b, c, d; Lubelli e van Hees 2007; Cassar *et al.* 2008). O estudo

da possível utilização de modificadores de cristalização, nos edifícios antigos e, em particular, em materiais cuja preservação é essencial, torna-se assim de interesse.

Os ácidos cítrico e fosfocítrico foram estudados por Marrocchi *et al.* (2006a, b, c, d) como modificadores de cristalização do cloreto e do sulfato de sódio em tijolo cerâmico, tufo (pedra muito utilizada na arquitetura italiana) e pedra de Noto (região de Itália). Segundo estas autoras, a grande vantagem destes ácidos é que não são produtos tóxicos. O trabalho de Marrocchi *et al.* (2006a, b, c, d) baseou-se na realização de ensaios de secagem e na observação microscópica, tendo-se concluído que o ácido cítrico e o ácido fosfocítrico (para concentrações entre 10^{-6} M e 10^{-4} M): i) aceleravam a secagem do tijolo e do tufo contaminados com sulfato ou cloreto de sódio, não sendo contudo a concentração das soluções salinas referida nos artigos; ii) inibiam o crescimento dos cristais de sulfato e cloreto de sódio no tufo e também do sulfato de sódio na pedra de Noto. Cassar *et al.* (2008) estudaram dois modificadores pertencentes à família destes ácidos. A natureza química dos dois produtos não é identificada no artigo, não se sabendo inequivocamente pois se são o ácido cítrico e o fosfocítrico. O procedimento experimental seguido foi, no entanto, idêntico ao de Marrocchi *et al.* (2006a, b, c, d). No trabalho de Cassar *et al.* (2008) foram ensaiados três tipos de pedra de Malta (“soll”, “badja” e “safra”), tendo-se concluído que os modificadores testados (para uma concentração de 10ppm): i) aceleravam a secagem nos três tipos de pedra de Malta contaminados, por absorção capilar, com uma solução salina de sulfato de sódio com concentração de 0,35M; ii) promoviam a cristalização dos cristais de sulfato de sódio na superfície dos três tipos de pedra de Malta, em vez de no seu interior.

O presente trabalho visou avaliar de forma independente o efeito dos ácidos cítrico e fosfocítrico. Utilizaram-se dois materiais de construção (argamassa de cal aérea e pedra de Malta) e dois sais solúveis (cloreto e sulfato de sódio). Contemplou a análise da influência dos dois ácidos na absorção de água (por capilaridade), na secagem e também, de uma forma sumária, na alteração física dos materiais, tendo-se efectuado ainda ensaios complementares para caracterização das próprias soluções (evaporação de superfícies livres e determinação da tensão superficial). Utilizou-se ácido cítrico comercial e ácido fosfocítrico especificamente sintetizado para o efeito pela primeira autora de Marrocchi *et al.* (2006a, b, c, d). A pedra de Malta, do tipo “safra”, foi fornecida pela primeira autora do trabalho Cassar *et al.* (2008) sobre este material.

Decidiu-se estudar o comportamento dos dois modificadores face ao cloreto de sódio, por ser um sal bastante conhecido da literatura (Theoulakis e Moropoulou 1999; Rodriguez-Navarro *et al.* 2002; Benavente *et al.* 2004; Marrocchi *et al.* 2006c, d; Lubelli e van Hees 2007; Gomez-Heras e Fort 2007; Van *et al.* 2007; Gonçalves *et al.* 2007), comum nas construções antigas e de comportamento geralmente previsível, uma vez que possui somente uma forma cristalina, a halite, e que não tende a supersaturar, cristalizando logo que atinge a saturação. Qualquer mudança no seu comportamento devido à actuação dos modificadores seria, pois, facilmente identificável e interpretável. Em relação ao sulfato de sódio, este pode formar três fases cristalinas distintas e pode facilmente atingir supersaturações elevadas, possuindo um comportamento por vezes difícil de explicar (Rodriguez-Navarro *et al.* 2000; Ruiz-Agudo *et*

al. 2006; Ruedrich e Siegesmund 2006, citando Doehne 1994). No entanto, é também um sal muito comum na prática e que, principalmente, provoca sérios danos nos edifícios antigos. A argamassa de cal aérea foi um dos materiais escolhidos, visto ser um dos mais correntes em edifícios antigos, nomeadamente a nível de superfícies (rebocos) que são as zonas normalmente mais afectadas pela cristalização de sais solúveis. A inclusão da pedra de Malta deve-se ao facto de este ter sido o material utilizado nos estudos anteriores de Cassar *et al.* (2008). Esta pedra é um dos materiais mais correntes nos edifícios antigos das ilhas maltesas, manifestando actualmente grandes danos provocados pela cristalização de sais solúveis.

1.2 ÂMBITO E OBJECTIVOS

A presente dissertação visa avaliar dois modificadores de cristalização com baixa toxicidade e tem como objectivos principais:

- a) Conhecer os principais desenvolvimentos recentes sobre as matérias abordadas, em particular, sobre modificadores de cristalização.
- b) Avaliar a influência do ácido cítrico e do ácido fosfocítrico na absorção capilar, na secagem e também, de forma sumária, na alteração física de dois materiais de construção porosos (argamassa de cal aérea e pedra de Malta) em presença de cloreto de sódio ou sulfato de sódio.
- c) Determinar se há diferenças decorrentes do modo de aplicação dos modificadores de cristalização, tendo-se testado a absorção capilar e a aplicação por pulverização.

1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

A presente dissertação encontra-se organizada em quatro capítulos e quatro anexos, correspondendo o primeiro a este capítulo introdutório.

Seguidamente apresentado, o segundo capítulo tem como objectivo dar a conhecer, de uma forma sumária, os conceitos teóricos necessários para a compreensão do tema abordado nesta dissertação e dar resposta ao primeiro objectivo da dissertação indicado na secção anterior. Para tal, foi realizada uma intensa pesquisa bibliográfica. Neste segundo capítulo abordam-se primeiramente as características dos materiais porosos, dando particular relevância aos casos das argamassas de cal aérea e da pedra de Malta. Depois, foca-se o transporte de humidade. Abordam-se as principais origens da humidade em edifícios antigos e descrevem-se os mecanismos associados à secagem dos materiais porosos (incluindo o transporte de água sob a forma de vapor e sob a forma líquida). Descrevem-se alguns aspectos relevantes dos sais solúveis, nomeadamente, as suas principais origens e propriedades, o mecanismo da cristalização e os processos de degradação associados. Dá-se especial relevância ao cloreto de sódio e ao sulfato de sódio. É depois abordado o tema dos modificadores de cristalização,

focando as suas possíveis formas de actuação, potencialidades e limitações, bem como as características dos ácidos orgânicos, em particular do ácido cítrico e do ácido fosfocítrico. Por fim, compara-se a toxicologia dos modificadores de cristalização usados na presente dissertação e de outros referidos na literatura.

No terceiro capítulo, apresenta-se toda a campanha experimental realizada, tendo esta o intuito de responder aos dois últimos objectivos da dissertação. Apresenta-se primeiro o seu planeamento, descrevendo-se depois os procedimentos usados na execução e corte dos provetes. Indicam-se a seguir os métodos e respectivos resultados dos ensaios de caracterização da argamassa fresca, avaliação da porosidade e permeabilidade ao vapor de água, tensão superficial e evaporação das soluções ensaiadas, absorção de água por capilaridade e secagem, incluindo uma avaliação sumária das alterações físicas ocorridas nos provetes durante o ensaio de secagem. A discussão dos resultados vai sendo feita à medida que estes são apresentados, efectuando-se no fim do capítulo uma discussão de natureza mais global.

No quarto e último capítulo, inclui-se um sumário do trabalho, as suas principais conclusões e algumas ideias para um eventual desenvolvimento futuro deste.

2

ESTADO-DA-ARTE

2.1 MATERIAIS POROSOS

2.1.1 Características gerais

Os materiais de construção, na sua maioria, contêm espaços vazios no interior da sua massa que se denominam poros (figura 2.1). A porosidade de um material define-se como a razão entre o volume total de vazios e o volume total aparente do material, sendo apresentada em percentagem (Freitas *et al.* 2008, por exemplo). A porosidade pode ser aberta ou fechada, consoante os vazios comuniquem, ou não, entre si (figuras 2.1 e 2.2).

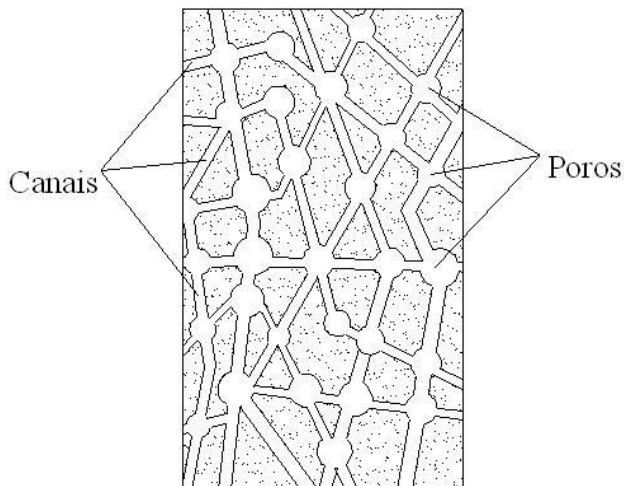


Figura 2.1- Representação de um material com porosidade aberta (adaptado de Freitas *et al.* 2008)

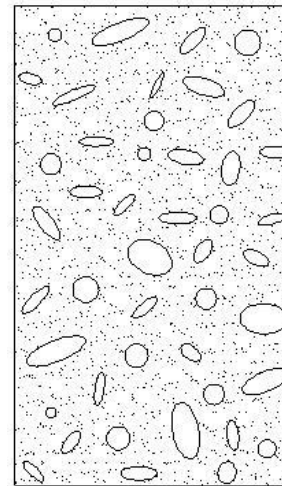


Figura 2.2 – Representação de um material com porosidade fechada (adaptado de Freitas *et al.* 2008)

Os materiais com porosidade fechada (poliestireno expandido ou grés porcelânico, por exemplo) não permitem a transferência de água no seu interior (Freitas *et al.* 2008).

Contudo, uma percentagem muito significativa da porosidade dos materiais de construção como as argamassas, a pedra ou o tijolo cerâmico é aberta, formando uma rede interna por onde a água pode migrar sob a forma de líquido ou vapor. Os poros que formam este tipo de porosidade podem ser classificados em três tipos, de acordo com o seu tamanho e influência no transporte de humidade:

- Microporos - são os poros mais pequenos, com raios menores que cerca de $0.1 \mu\text{m}$ (Gonçalves 2007, citando Hilbert *et al.* 1992). Não têm influência no transporte de humidade porque o seu tamanho reduzido gera forças de capilaridade tão elevadas que, em condições correntes, a água não se consegue mover;
- Mesoporos (ou poros capilares) - são os poros de tamanho intermédio, com raios entre cerca de $0.1 \mu\text{m}$ e $30 \mu\text{m}$ (Gonçalves 2007, citando Hilbert *et al.* 1992). A água líquida atravessa-os, principalmente sob a influência da capilaridade. O transporte de vapor é também possível nestes poros;

- Macroporos - são os poros de maior dimensão, com raios superiores a cerca de 30 μm (Gonçalves 2007, citando Hilbert *et al.* 1992). Possuem um papel importante no transporte de vapor. Em contrapartida, o transporte de líquido por capilaridade não é significativo, pois as forças capilares geradas são muito fracas.

A maior parte dos materiais de construção porosos (argamassas, pedras, materiais cerâmicos, entre outros) são higroscópicos, isto é, conseguem adsorver água do ar ambiente, formando-se camadas de moléculas de água na superfície dos poros, cuja espessura aumenta com a humidade relativa (HR) do ar (figura 2.3). Este fenómeno deve-se às designadas forças intermoleculares ou de *Van der Waals* que actuam na interface sólido-fluido, no interior dos poros. Inicialmente, ocorre a fixação de uma camada de moléculas de água na superfície interior dos poros - adsorção monomolecular. A adsorção corresponde à adesão de moléculas de um fluido ou de um gás a uma superfície sólida. Numa segunda fase, depositam-se várias camadas - adsorção plurimolecular. Por fim, quando o diâmetro dos poros é pequeno, as camadas plurimoleculares juntam-se, dando origem à chamada condensação capilar (Freitas *et al.* 2008).

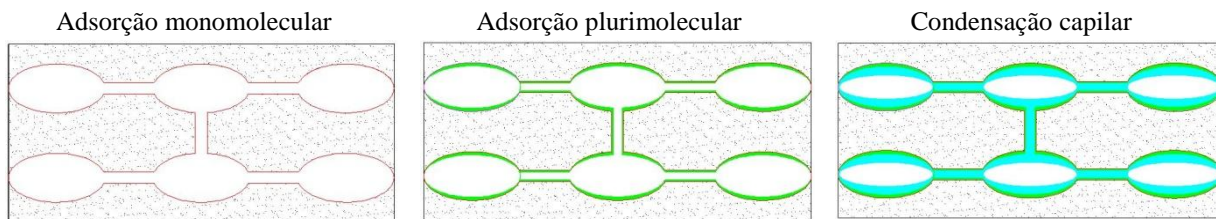


Figura 2.3 – Higroscopicidade (adaptado de Freitas *et al.* 2008)

Quando a HR do ar varia, o teor de humidade higroscópica desses materiais acompanha essa variação, acabando por atingir um valor que corresponde ao equilíbrio higroscópico entre o material e o ar envolvente. Segundo Charola (2000), os materiais higroscópicos adsorvem uma quantidade de humidade que depende da sua natureza, porosidade e superfície interna.

Muitos estudos têm focado a importância da porosidade de um material, especialmente no que se refere ao tamanho dos poros e respectiva distribuição do seu tamanho, em relação à degradação por cristalização de sais (Petkovic *et al.* 2006, por exemplo). Geralmente, materiais com porosidades baixas e com uma alta resistência mecânica são mais resistentes à degradação por cristalização de sais (Woolfitt 2008, por exemplo).

2.1.2 Argamassas de cal aérea

Seguidamente, descrever-se-ão sumariamente o processo de fabrico e as principais características das argamassas de cal aérea, que foram um dos materiais utilizados na campanha experimental desta dissertação.

As argamassas de cal aérea são materiais porosos e higroscópicos, que resultam da mistura de cal aérea, água e areia (em alguns casos, incluindo ainda adjuvantes ou aditivos), num

determinado traço. O traço é a proporção, geralmente dada em termos volumétricos, dos diversos constituintes de uma argamassa.

A cal aérea é um ligante resultante da cozedura de rochas incluindo na sua composição uma percentagem maior ou igual a 95% de carbonato de cálcio (CaCO_3 - rocha cálcica) ou carbonato de cálcio e magnésio ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ - rocha dolomítica). Das rochas dolomíticas resulta a cal aérea dolomítica (ou magnesianas) e das rochas cálcicas, a cal cálcica (Faria 2004, por exemplo).

A cal pode ser gorda ou magra consoante o teor de impurezas. A primeira tem cor branca e provém de calcários praticamente puros com teores de carbonato superiores a 99%. A última é acizentada e deriva de calcários com teores de argila e de outras impurezas compreendidos entre 1 e 5% (Sousa Coutinho 2002). Actualmente, a cal normalmente usada nas argamassas de cal aérea é a cal gorda, porque as suas propriedades plásticas concedem bastante trabalhabilidade (Sousa Coutinho 2002, citando Sampaio 1975).

A utilização da cal em argamassas configura, desde o fabrico da cal até ao endurecimento da argamassa, um ciclo constituído por quatro fases: calcinação, hidratação, amassadura e endurecimento (figura 2.4).

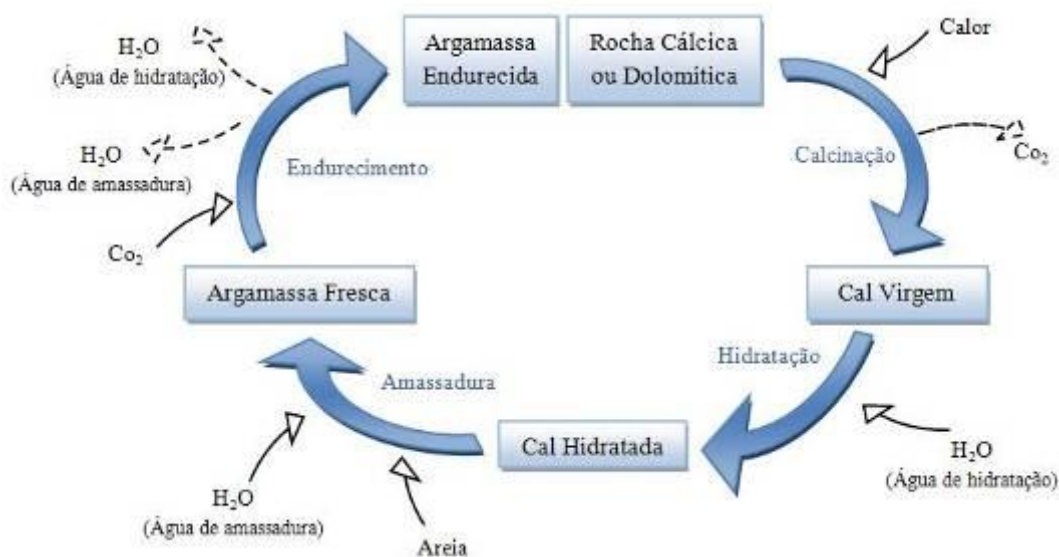
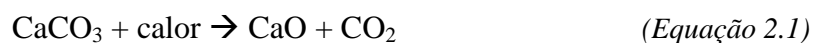


Figura 2.4- Ciclo da cal aplicado às argamassas de cal aérea de construção
(adaptado de Guimarães e Cincotto 1985)

A calcinação dá-se com temperaturas a rondar os 900°C . O carbonato de cálcio da rocha decompõe-se em dióxido de carbono (CO_2), que é libertado para o ar, e em óxido de cálcio (CaO), que constitui a chamada cal viva ou virgem:



Tal como indicado por Margalha (1997) e Faria (2004), a cal usada em argamassas tem de ser previamente extinta (hidratada) visto ser um produto bastante instável (o processo de hidratação pode desencadear-se espontaneamente, por exemplo, apenas pela acção da humidade do ar). Embora haja casos em que a cal viva era previamente misturada com a areia, nomeadamente em argamassa antigas (Margalha 1997), a cal normalmente é extinta antes da sua utilização. Os processos de extinção mais comumente utilizados são a imersão em água ou a aspersão, sendo estes os referidos por vários autores, por exemplo Faria (2004). Existem ainda outros processos, como a utilização de autoclaves referida por Coelho *et al.* (2009) que, de acordo com este autor, é o processo mais corrente nos EUA. Na presença de água, o óxido de cálcio transforma-se em hidróxido de cálcio:

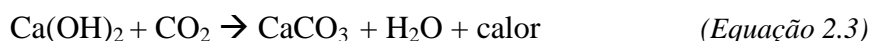


Na extinção da cal ocorre desagregação, com efervescência e produção de calor, libertação de vapores cáusticos e aumento de volume (geralmente para o dobro). Chega a atingir-se 3 a 3,5 vezes o seu volume inicial (Coelho *et al.* 2009). O hidróxido de cálcio originado constitui a chamada cal apagada, cal extinta ou cal hidratada.

Da extinção da cal viva por aspersão, realizada com a quantidade de água estritamente necessária à hidratação, surge a cal apagada em pó. No caso de a extinção ser feita por imersão, obtém-se uma pasta que se pode conservar por muito tempo desde que não entre em contacto com o ar. Esta extinção é feita mergulhando blocos de cal viva em água abundante até o material entrar em efervescência; nessa altura são colocados em barris tapados (Coelho *et al.* 2009), com uma lâmina superior de água.

À cal hidratada junta-se areia, num determinado traço volumétrico, e eventualmente água, procedendo-se então à amassadura. A água tem que ser potável e concede trabalhabilidade à argamassa. Não deve ser utilizada em excesso, pois tende a aumentar a retracção de secagem da argamassa, o que pode levar à fissuração. A areia deve ser bem limpa. Além de conferir resistência à argamassa, um dos seus objectivos é reduzir a retracção do produto, dividindo-o numa enorme quantidade de pequenas fracções localizadas que arejam a argamassa, facilitando a sua carbonatação, ao mesmo tempo que se dá a secagem.

A cal aérea não endurece debaixo de água, uma vez que não tem propriedades hidráulicas. O endurecimento da argamassa desenvolve-se em duas fases. Na primeira fase, dá-se a evaporação da humidade em excesso, ficando a argamassa firme ao tacto, embora ainda marcável com a unha. A segunda fase corresponde à carbonatação da cal: o hidróxido de cálcio reage com o dióxido de carbono existente na atmosfera, retomando a composição química do carbonato de cálcio original:



O processo de carbonatação é lento, nomeadamente se o material se encontrar saturado de água uma vez que a difusão do dióxido de carbono é muito mais lenta na água do que no ar. Contudo, este processo precisa de alguma água (Faria 2004).

Um modo expedito de se verificar se um provete de argamassa de cal aérea já se encontra carbonatado é através do uso de um indicador de pH. O pH é um índice que indica a acidez, neutralidade ou alcalinidade de um meio. Para o caso das argamassas de cal, é sabido que a cal apagada é altamente alcalina e a cal carbonatada praticamente neutra. Pode ser usada uma solução de fenolftaleína como indicador de pH, que adota cor rosa em meio alcalino e se mantém incolor em meios neutros ou ácidos (Lawrence 2006). De acordo com Agostinho (2008), o uso de fenolftaleína padece de limitações. Foram observados por este autor casos de superfícies que indicavam estar totalmente carbonatadas embora a sua resistência continuasse a aumentar, o que sugeria que o processo de carbonatação ainda estava a decorrer. Não obstante, a aplicação de uma solução de fenolftaleína é o processo correntemente utilizado em laboratório na avaliação da carbonatação da cal em provetes de argamassa, tendo sido também o utilizado na presente dissertação.

2.1.3 Pedra de Malta

A pedra de Malta é originária das ilhas maltesas, localizadas no mar mediterrâneo entre o Sul de Itália e o Norte de África (figura 2.5). Estas ilhas são constituídas por duas ilhas principais, Malta e Gozo, e por algumas pequenas ilhas (Cassar *et al.* 2008).



Figura 2.5 – Localização geográfica das ilhas maltesas

A pedra de Malta ocupa uma área superior a 70% da área territorial das ilhas, aproximadamente (Malta Focal Point 2007). Pode ser encontrada na zona centro e sul da ilha de Malta e na zona oeste da ilha de Gozo (figura 2.6). É muito usada na construção e no restauro devido à sua homogeneidade (Schoolnet 2009) e também em escultura e trabalhos

decorativos, por ser considerada um “calcário macio”, muito fácil de cortar, esculpir e dar forma (Cassar 2002).

Tem tonalidade amarelada, sendo homogénea na textura e na cor. Muito usada nas construções antigas (desde os monumentos megalíticos, por exemplo), esta pedra (figura 2.7) é actualmente ainda a mais utilizada em construção nas ilhas maltesas, contribuindo muito para a economia local.

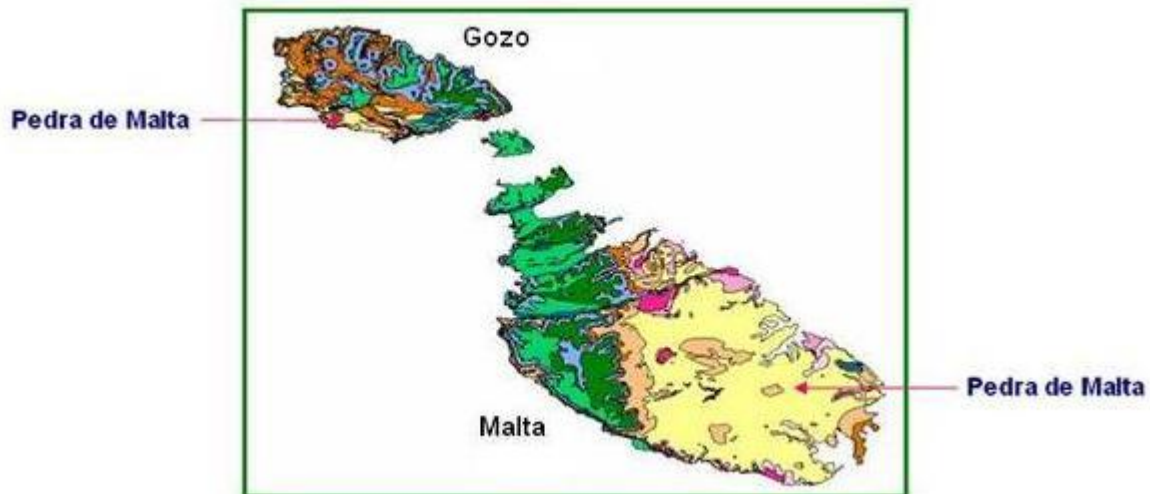


Figura 2.6- Localizações possíveis da pedra de Malta (indicadas a amarelo) nas ilhas de Gozo e Malta (adaptado de Schoolnet 2009)



Figura 2.7- Pedra de Malta cortada em blocos prismáticos (Schoolnet 2009)

A porosidade da pedra de Malta é alta (32-41%), variando consideravelmente com a localização e a profundidade de extracção das amostras. Possui também uma elevada capacidade de absorção de água (20,5%-23,7% por peso) (Cassar e Vannucci 2001).

Existem dois tipos de pedra de Malta: a “franka”, mais resistente, e a “soll” que se degrada mais facilmente. A “franka” pode permanecer em boas condições quando é exposta à intempérie, uma vez que possui uma superfície resistente, frequentemente colonizada por

líquenes multicolores, como pode ser visto em algumas construções megalíticas. Contrariamente, a “soll” deteriora-se passadas algumas décadas, demonstrando frequentemente sinais de degradação alveolar e perdendo grande parte da sua espessura original (Cassar 2002). Embora difíceis de distinguir visualmente, a “franka” e a “soll” diferem na composição geoquímica, mineralógica e nas propriedades físicas (Rothert *et al.* 2007). A “franka” tem uma alta percentagem de macroporos, enquanto a “soll” tem uma porosidade global mais baixa e uma maior percentagem de microporos (Cassar 2002).

Existem dois tipos de “franka”, a “badja” e a “safra”, cujas propriedades são próximas (Cassar *et al.* 2008). De acordo com os trabalhos de Cassar *et al.* (2008), estas duas variedades apresentam resistência uniaxial, coeficiente de capilaridade e porometria bastante idênticos. A maior diferença reside na porosidade, onde a “safra” apresenta um valor aproximado de 36% e a “badja” de 30%. A pedra utilizada na campanha experimental da presente dissertação foi a “safra”.

As condições ambientes (mudanças de temperatura, vento, exposição solar, humidade, poluição e, principalmente, a presença de sais solúveis) têm um papel fundamental na deterioração da pedra de Malta. A cristalização de sais solúveis é, de facto, considerada a principal causa de degradação dos monumentos das ilhas maltesas. As zonas com maior degradação são caracterizadas por altas concentrações de halite, a forma cristalina do cloreto de sódio (Rothert *et al.* 2007). O ambiente marítimo destas ilhas favorece, de facto, a penetração de sais marinhos, particularmente o cloreto de sódio, mas também o sulfato de sódio (Cassar 2007). O vento, que é um dos principais meios de transporte dos sais, exerce por si só também uma importante acção abrasiva sobre a superfície da pedra (Cassar e Vannucci 2001).

2.2 TRANSPORTE DE ÁGUA

2.2.1 *Origens da humidade*

A humidade é um dos problemas mais comuns e gravosos nos edifícios antigos. Pode ter diversas origens, de entre as quais se destacam (Henriques 2007):

- humidade do terreno;
- humidade de construção;
- humidade de precipitação;
- humidade de condensação (superficial e interna);
- humidade decorrente da higroscopicidade;
- humidade proveniente de causas fortuitas (roturas de canalizações, por exemplo).

De acordo com Henriques (2007), a humidade do terreno e a de higroscopicidade são as mais correntes nas construções antigas, podendo surgir isoladamente ou em conjunto. Para

Gonçalves (2007) a humidade de condensação é também uma das origens relevantes em edifícios antigos.

A humidade do terreno manifesta-se em geral nas alvenarias dos pisos térreos, podendo ser proveniente de águas freáticas ou superficiais. Tal deve-se ao facto de estas alvenarias não possuírem normalmente barreiras estanques à capilaridade e serem constituídas por materiais de construção com porosidade e absorção capilar elevadas. De uma forma geral, pode afirmar-se que a ascensão de água numa parede verificar-se-á até ser encontrado o equilíbrio entre a quantidade de água absorvida do solo por capilaridade e a evaporada através da superfície da parede (Henriques 2007).

A humidade higroscópica deve-se à presença de sais solúveis. Estes sais, que penetram nas alvenarias ou estão já presentes nos próprios materiais de construção, são normalmente higroscópicos. Isto significa que atraem humidade do ar, dissolvendo-se quando a HR do ar está acima de determinado valor. Este valor corresponde à chamada HR de equilíbrio (HR_{eq}) do sal. A frequência dos problemas de higroscopicidade deve-se ao facto de a HR_{eq} de muitos sais correntes estar dentro da gama de valores normais da HR do ar, podendo portanto ocorrer facilmente fenómenos de deliquescência. A 20°C, a HR_{eq} do cloreto de sódio, por exemplo, que é um dos sais mais correntes em construções, é de 75,6% (Gonçalves 2007, citando Steiger 2006). As propriedades higroscópicas dos sais solúveis são uma das razões pelas quais as maiores quantidades de humidade se encontram frequentemente em alvenarias contaminadas com sais (Massari e Massari 1993; Burkinshaw e Parret 2004).

As condensações superficiais surgem quando uma massa de ar húmido entra em contacto com uma parede fria, atingindo o limite de saturação (HR de 100%). Note-se que quando as paredes se encontram húmidas tendem a estar mais frias, porque a sua condutibilidade térmica aumenta e também porque existe uma diminuição das temperaturas superficiais devido à evaporação de água. Consequentemente, aumenta a probabilidade de ocorrência de condensações superficiais. As condensações internas ocorrem quando a pressão parcial do vapor de água⁽¹⁾, iguala num determinado ponto da espessura da parede, a pressão de saturação⁽²⁾ referente à temperatura nesse ponto (Henriques 2007).

Independentemente da sua origem, a humidade pode migrar no espaço poroso dos materiais de construção na forma líquida ou de vapor, como se explicará nas duas secções seguintes.

⁽¹⁾ - pressão que o vapor de água teria se ocupasse sozinho o volume ocupado pela respectiva massa de ar (Henriques 2007).

⁽²⁾ – pressão correspondente ao limite de saturação (Henriques 2007).

2.2.2 Migração sob a forma de vapor

A migração de vapor de água no espaço poroso corresponde, em geral, a um processo de difusão causado por um gradiente de concentração do vapor de água. Num estado de equilíbrio e sob condições isotérmicas e isobáricas, pode ser aplicada a primeira lei de Fick:

$$\vec{j} = -D_v \cdot \vec{\nabla} c_v \quad (\text{Equação 2.4})$$

Nesta equação, j ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) representa o fluxo de difusão, c_v (kg/m^3) a concentração de vapor da água e D_v (m^2/s) o coeficiente de difusão.

Assumindo que o ar tem o comportamento de um gás ideal, pode ser definida a seguinte equação:

$$p_v = \frac{c_v \cdot R \cdot T}{M_w} \quad (\text{Equação 2.5})$$

em que, p_v (Pa) corresponde à pressão do vapor de água, T (K) à temperatura, R ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) à constante do gás ideal e M_w (kg/mol) à massa molar da água.

O fluxo de difusão pode passar a ser expresso por:

$$\vec{j} = \frac{-D_v \cdot M_w}{R \cdot T} \cdot \vec{\nabla} p_v \quad (\text{Equação 2.6})$$

A parcela $D_v \cdot M_w / (R \cdot T)$ designa-se por permeabilidade ao vapor de água e é em geral representada por π ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$). Esta grandeza difere de material para material, indicando a quantidade de vapor de água (kg) que atravessa, em condições de equilíbrio isotérmicas, um material de espessura unitária (m), por unidade de tempo (s), de superfície (m^2) e de diferença de pressão de vapor (Pa). Resulta assim:

$$\vec{j} = -\pi \cdot \vec{\nabla} p_v \quad (\text{Equação 2.7})$$

A difusão de vapor pode decorrer da existência de gradientes de HR ou de temperatura no ambiente em que o material está inserido (Faustino 1997), pois tanto a HR como a temperatura influenciam a pressão de vapor de cada ambiente. Contudo, a influência da temperatura é normalmente desprezada, assumindo-se que é pouco significativa (Oliveira 1996).

Na prática, os materiais de construção porosos são usualmente caracterizados, no que toca ao transporte de vapor de água, através de métodos de ensaio onde é criado um regime estacionário de transporte unidireccional de vapor em condições isotérmicas. Para tal, coloca-se um provete do material sobre uma cápsula selada que contém, no seu interior, uma solução salina que provocará uma certa HR. O conjunto cápsula mais amostra é armazenado numa

câmara climática ou então numa sala condicionada com HR distinta da existente dentro da cápsula e temperatura constante.

Pode ser utilizado o método da “cápsula seca” ou o método da “cápsula húmida”. O primeiro corresponde ao caso em que a HR no interior da cápsula é inferior à existente na câmara climática, originando assim um fluxo de humidade de fora para dentro da cápsula. No segundo utiliza-se dentro da cápsula uma solução que crie uma HR superior à existente na câmara climática, resultando deste modo um fluxo de humidade de dentro para fora da cápsula (figura 2.8).

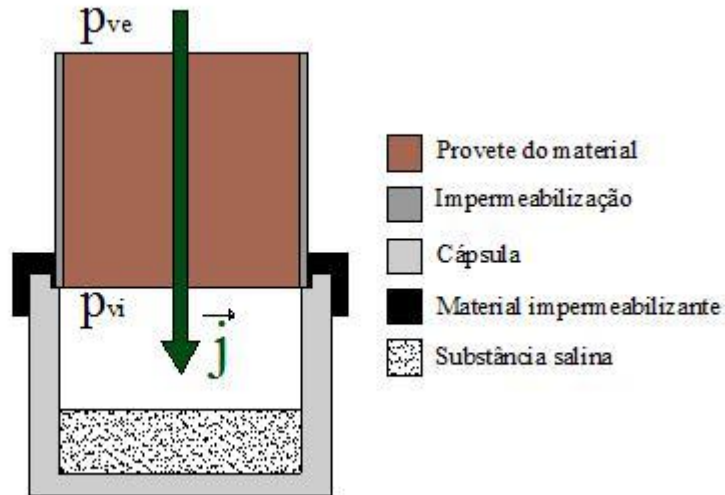


Figura 2.8 – Ilustração do ensaio de permeabilidade ao vapor de água (método da “cápsula seca”)

O conjunto cápsula mais amostra é pesado periodicamente, o que permite conhecer o seu ganho de massa (método da “cápsula seca”) ou perda de massa (método da “cápsula húmida”). Estas variações de massa dizem respeito ao fluxo de vapor unidireccional que atravessa o provete. Quando a quantidade de vapor de água transportada se torna constante no tempo, o ensaio dá-se como concluído.

Estes métodos de ensaio (figura 2.8) são baseados na lei de Fick que, neste caso, se expressa do seguinte modo:

$$j = \pi \cdot \frac{(p_{vi} - p_{ve})}{e} \quad (\text{Equação 2.8})$$

onde $p_{vi} - p_{ve}$ representa a diferença de pressão entre o interior e o exterior da cápsula (Pa), que se assume variar linearmente através da espessura e (m) do material.

A permeabilidade ao vapor de água π é calculada através da equação 2.9, que resulta da equação 2.8 quando o fluxo de difusão j é substituído pela razão entre a taxa de difusão G (g/h) e a secção S (m²) atravessada por esse fluxo.

$$\pi = \frac{G \cdot e}{S \cdot \Delta P \cdot 36 \times 10^5} \quad (\text{Equação 2.9})$$

onde $\Delta P = p_{vi} - p_{ve}$ representa o diferencial de pressão do vapor de água existente entre as faces superior e inferior do provete (Pa). Este pode ser calculado através da seguinte equação:

$$\Delta P = P_s \cdot \frac{H_{re}}{100} - P_s \cdot \frac{H_{ri}}{100} \quad (\text{Equação 2.10})$$

em que P_s corresponde à pressão de saturação do vapor para a temperatura T (°C) existente no interior da câmara climática (Pa) e H_{re} e H_{ri} à HR (%) no interior da câmara climática e no interior da cápsula, respectivamente. O valor de P_s é calculado através de:

$$P_s = 610,5 \cdot e^{\frac{17,269T}{237,3+T}} \quad (\text{Equação 2.11})$$

Os resultados do ensaio de permeabilidade ao vapor de água também podem ser expressos em função de uma outra grandeza, denominada “espessura da camada de ar de difusão equivalente” (S_d). Esta representa a espessura de uma camada de ar com a mesma permeância (π/e) que uma camada de material com espessura (e), sendo expressa por:

$$S_d = \frac{\pi^{ar} \cdot e}{\pi} \quad (\text{Equação 2.12})$$

onde $\pi^{ar} = 1,95 \times 10^{-10} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ representa o coeficiente de difusão de vapor de água no ar à pressão atmosférica.

No caso dos materiais higroscópicos, os resultados do ensaio de determinação da permeabilidade ao vapor podem ser afectados por dois fenómenos que podem originar a presença de água líquida e o seu transporte no espaço poroso: a condensação capilar e a difusão de superfície.

A condensação capilar ocorre, como explicado em 2.1.1, quando as camadas de moléculas de água adsorvidas nas paredes dos poros se unem nos poros de menor dimensão (figura 2.3).

A difusão de superfície tem lugar quando um material é exposto a um gradiente de HR. Uma vez que a espessura da camada adsorvida varia com a HR do ambiente, gera-se um gradiente de concentração. A difusão de superfície corresponde ao processo difusivo que tende a homogeneizar esse gradiente, adicionando-se portanto ao transporte de vapor por difusão molecular.

No ensaio de permeabilidade ao vapor antes descrito, a influência destes dois fenómenos não é considerada.

2.2.3 Migração de água na fase líquida

Nos materiais de construção porosos correntes a água líquida migra principalmente por capilaridade. Este fenómeno ocorre porque, quando um líquido entra em contacto com uma superfície sólida, se originam duas forças que actuam em sentidos opostos: a força de adesão e a força de coesão. A primeira corresponde à atracção das moléculas da superfície livre do líquido pelas moléculas do sólido. A segunda diz respeito à coesão do próprio líquido, actuando no sentido contrário. As moléculas da superfície livre estão, assim, sujeitas à resultante dessas duas forças.

Quando a adesão for superior à coesão, as moléculas formam um menisco côncavo. Na situação contrária, formam um menisco convexo (figura 2.9). No primeiro caso, o líquido molha o sólido. O ângulo de contacto formado entre a superfície do líquido e a superfície do sólido é menor que 90° e, no caso de um tubo capilar vertical, a pressão capilar opõe-se à gravidade, induzindo assim o movimento da água para o interior do tubo. No segundo caso o líquido já não molha o sólido, uma vez que o ângulo de contacto é superior a 90° (Geocities 2009). Os materiais que são molhados pela água chamam-se “hidrófilos” e os que não o são designam-se “hidrófugos”.

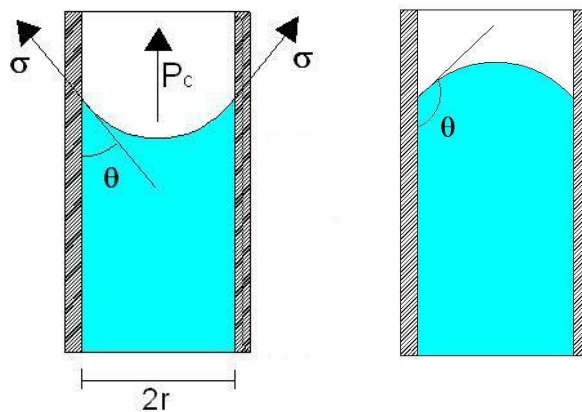


Figura 2.9 – Exemplo de um menisco côncavo (à esquerda) e convexo (à direita) num tubo capilar vertical (adaptado de Gonçalves 2007)

A pressão capilar no tubo capilar vertical representado na figura 2.9 pode ser calculada pela lei de *Jurin*:

$$p_c = \frac{2 \cdot \sigma \cdot \cos \theta}{r} \quad (\text{Equação 2.13})$$

Nesta equação, p_c (Pa) representa a pressão capilar, σ (N/m) a tensão superficial do líquido, r (m) o raio do poro e θ o ângulo de contacto.

A tensão superficial é a tensão que ocorre na camada superficial de um líquido e que leva a sua superfície a comportar-se como uma membrana elástica. As moléculas do interior de um líquido atraem-se mutuamente com a mesma intensidade em todas as direcções e sentidos, provocando assim uma resultante das forças inter-moleculares nula. Porém, as moléculas da

superfície de um líquido em contacto com o ar formam um sistema cuja resultante é diferente de zero (figura 2.10), porque as moléculas gasosas são muito espaçadas, o que leva às forças de interacção entre as moléculas do ar e do líquido serem desprezadas. Estas resultantes mantêm as moléculas superficiais unidas ao restante do líquido, formando uma espécie de membrana elástica (Alfa Virtual School 2010).

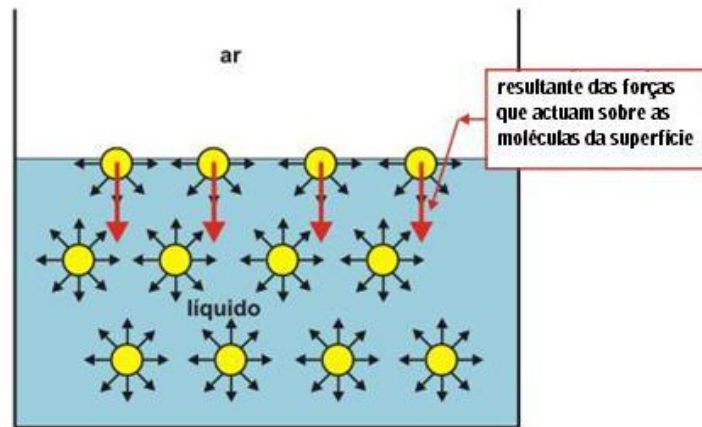


Figura 2.10 - Esquema das forças inter-moleculares de um líquido (Alfa Virtual School 2010)

A altura de ascensão capilar pode ser calculada em função do tempo através da equação 2.14, proveniente da lei experimental de Poiseuille (Gonçalves 2007, citando Washburn 1921).

$$d(t) = \sqrt{\frac{\sigma \cdot r \cdot \cos \theta}{2\eta} \cdot t} \quad (\text{Equação 2.14})$$

onde, d (m) corresponde à distância percorrida pela água, por capilaridade, durante o tempo t (s) e η ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) à viscosidade dinâmica da água. Com esta expressão demonstra-se que a água ascende mais depressa através dos poros de maior dimensão, entre os capilares.

O movimento de água por capilaridade em materiais porosos não pode contudo ser previsto através das equações anteriormente descritas que se aplicam à situação idealizada de um tubo capilar vertical. Devido às complexas estruturas internas dos materiais, é necessária uma abordagem macroscópica.

Num provete (prismático ou cilíndrico) de um material poroso sujeito a absorção de água através da sua face inferior (figura 2.11), a quantidade total absorvida e a altura de ascensão capilar são directamente proporcionais à raiz quadrada do tempo:

$$W(t) = A \cdot \sqrt{t} + w_0 \quad (\text{Equação 2.15})$$

$$H(t) = B \cdot \sqrt{t} + h_0 \quad (\text{Equação 2.16})$$

Nestas equações, que derivam da equação de Washburn, W (kg/m^2) representa a quantidade de água absorvida e H (m) a altura de ascensão capilar após um período de imersão t (s). A

($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1/2}$) e B ($\text{m}/\text{s}^{1/2}$) são o “coeficiente de absorção de água” (ou “coeficiente de capilaridade”) e o “coeficiente de penetração capilar”, respectivamente, sendo o primeiro coeficiente o mais usado. O segundo coeficiente costuma ser de mais difícil obtenção, uma vez que a fronteira entre as zonas secas e húmidas pode não ser simples de detectar ou ser irregular. Estes coeficientes são complementares, uma vez que dois materiais porosos podem absorver a mesma quantidade de humidade enquanto apresentam alturas de ascensão capilar distintas (Gonçalves 2007). w_0 e h_0 representam a ordenada na origem da equação 2.15 e da equação 2.16, respectivamente.

Nos ensaios de absorção capilar são utilizadas amostras de dimensões regulares e de secção constante, que são colocadas em absorção parcial através da sua face inferior. Convém que as faces laterais das amostras estejam seladas, de modo a que a absorção se dê somente pela face inferior e não também pelas faces laterais. Através de pesagens periódicas é obtida a curva de absorção, onde a quantidade de água absorvida é expressa nas ordenadas e a raiz quadrada do tempo, nas abcissas. O coeficiente de absorção capilar corresponde ao declive do segmento de recta inicial da curva de absorção.

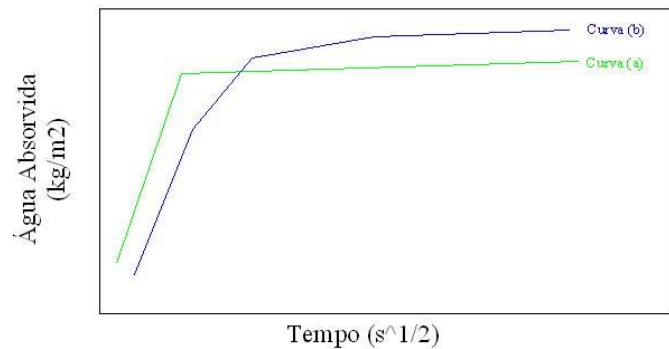
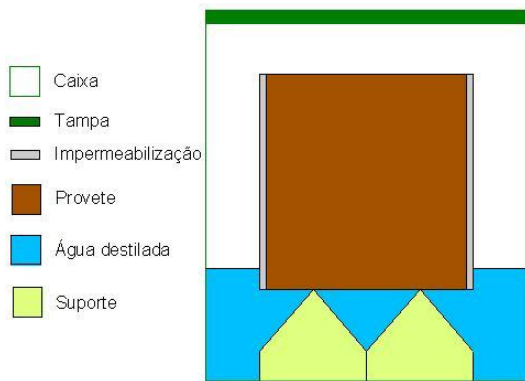


Figura 2.11 – Proвете em imersão parcial Figura 2.12- Curvas típicas de absorção por capilaridade de materiais porosos

Na figura 2.12 apresentam-se duas curvas de absorção típicas. A curva (a) é típica de materiais cujos poros não diferem muito de tamanho, estão interligados e distribuídos homogeneamente. É composta por dois segmentos rectos: (i) o primeiro possui um acentuado declive e corresponde ao preenchimento da maioria dos poros interligados; (ii) o segundo tem um declive bastante menor e representa o preenchimento por água dos restantes poros, onde ficou ar preso. O ponto de inflexão corresponde ao momento em que a água atinge o topo da superfície da amostra (Gonçalves 2007).

A curva (b) é típica de materiais que contêm várias famílias de poros interligados com tamanhos distintos. Os diferentes pontos de inflexão assinalam os momentos em que os poros de uma determinada família são preenchidos. Esta curva também pode corresponder a amostras compostas por várias camadas de materiais diferentes mas com porosidade homogénea. Neste caso, os pontos de inflexão correspondem aos momentos em que a água alcança cada interface dos diferentes materiais (Gonçalves 2007).

2.2.4 *Secagem de materiais porosos*

A secagem corresponde à saída de água de um material poroso. Numa escala macroscópica, pode ser descrita, no caso de um material poroso inicialmente saturado e sujeito a secagem unidireccional (todas as faces seladas excepto uma), como um processo em três fases (figura 2.13):

- Fase 1 - O material poroso encontra-se saturado. A água líquida é transportada, maioritariamente por capilaridade, até à superfície exterior. A evaporação dá-se, assim, na superfície exterior.

Admite-se que a taxa de secagem depende, nesta etapa, somente de factores externos como é o caso da temperatura, HR e velocidade do ar. Mas, mesmo sob condições de evaporação idênticas, o troço recto inicial de secagem pode variar entre diferentes materiais. Tal variação deve-se ao facto de a superfície efectiva de evaporação poder variar com a porosidade e a rugosidade superficial do material, o que pode resultar em taxas de secagem distintas (Gonçalves 2007).

O teor de humidade vai diminuindo linearmente no tempo, existindo uma distribuição homogénea de humidade em todo o material.

- Fase 2 - Quando a água líquida deixa de conseguir alcançar a superfície exterior, por o fluxo de líquido não conseguir compensar a evaporação, a frente de secagem recua para dentro do material e dá-se início à fase 2. Na transição da 1ª fase para a 2ª fase, o teor de água existente no material designa-se teor de água crítico.

Com o desenrolar da evaporação, a frente de secagem vai recuando e conseqüentemente o percurso da difusão de vapor, desde a frente húmida até a superfície exterior do material, vai aumentando. A taxa de secagem e o teor de humidade do material vão decrescendo gradualmente.

A certa altura a frente húmida desaparece totalmente, passando a existir somente bolsas de água dispersas no material. Dá-se então início à fase 3.

- Fase 3 – A difusão de vapor passa a controlar todo o transporte de humidade e a taxa de secagem torna-se mínima. O material acaba por atingir o seu teor de água de equilíbrio higroscópico, encontrando-se, tecnicamente, seco.

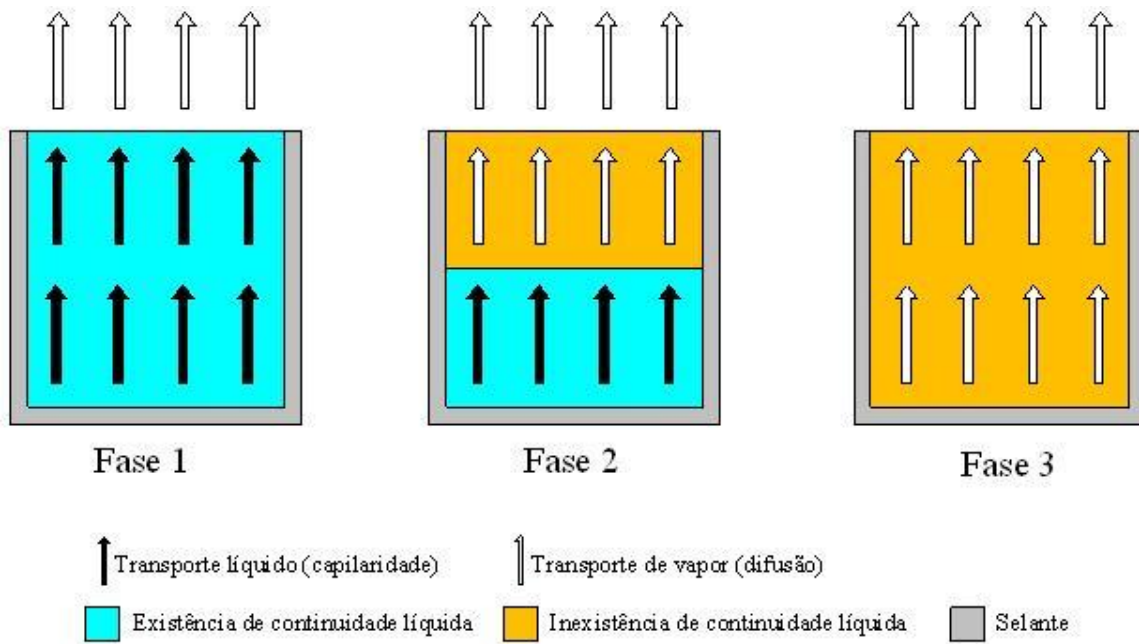


Figura 2.13 – Fases de secagem (adaptado de Gonçalves 2007)

A secagem pode ser avaliada, em condições controladas, através do ensaio de determinação da curva de secagem (RILEM 1980, por exemplo). Neste ensaio são utilizados provetes de dimensões regulares, em geral cubos ou prismas, que são levados à saturação, normalmente capilar, por imersão parcial no líquido. Os provetes são depois colocados a secar sob condições ambientes específicas. Os provetes têm que possuir cinco das suas seis faces seladas, para que a migração da humidade no seu interior seja unidireccional. A sua superfície superior convém ser o mais horizontal possível, de modo a que a circulação do ar não seja afectada.

A curva de secagem é obtida através de pesagens periódicas, apresentando-se em ordenadas o teor de água, dado em percentagem ponderal da massa seca do provete, e nas abcissas o tempo (figura 2.14). O declive desta curva corresponde à taxa de secagem.

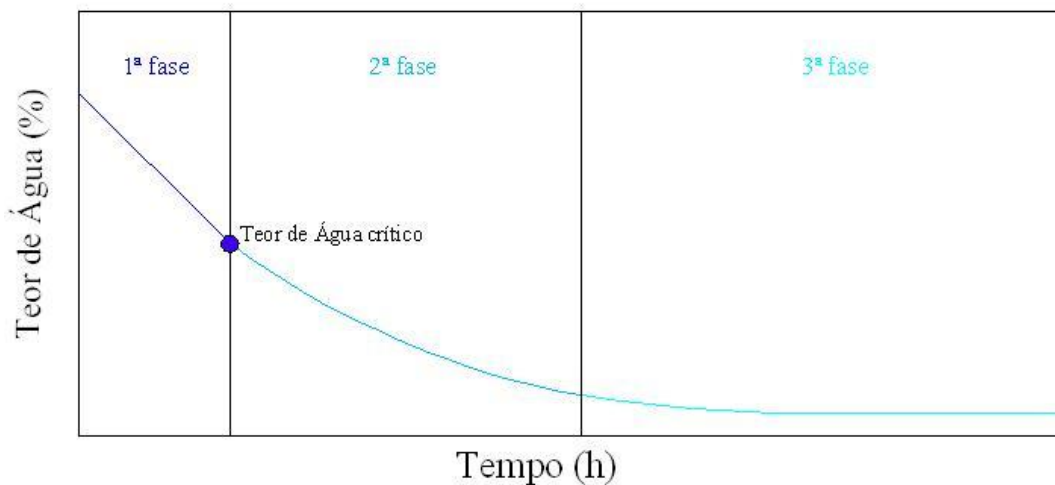


Figura 2.14 – Curva de secagem típica de materiais porosos

Como se pode visualizar na figura 2.14, a 1ª fase de secagem corresponde ao troço recto, em que há uma diminuição linear do teor de água, ou seja, uma taxa de secagem constante. O teor de água crítico corresponde ao ponto de inflexão entre a 1ª fase e a 2ª fase, em que a taxa de secagem deixa de ser constante e passa a ser decrescente. Em relação à transição entre a 2ª e 3ª fase, esta é normalmente indistinta.

O andamento das curvas de secagem depende das propriedades do material, das condições ambientes, forma das amostras, teor de água inicial e da evaporação ser uni ou multi-dimensional (RILEM 1980).

2.3 SAIS SOLÚVEIS

2.3.1 *Características gerais*

É sabido, desde há muito tempo, que o ataque por sais pode deteriorar a pedra de construção, como o demonstram, por exemplo, as observações de Heródoto (Gonçalves 2007c) ou Darwin (Ruedrich e Siegesmund 2006). Hoje, é consensual que a cristalização de sais é um dos mecanismos de degradação mais graves, não só da pedra, mas também de outros materiais de construção porosos, especialmente no caso dos edifícios antigos.

Para os edifícios antigos mais correntes no País, de alvenaria ordinária revestida com argamassa de reboco, a degradação resultante da cristalização de sais ocorre principalmente nos rebocos, podendo, numa fase mais avançada, afectar também a alvenaria e comprometer assim a estrutura da construção (Appleton 2006; Gonçalves 2007a).

O mecanismo da degradação por sais requer a presença simultânea de sais solúveis e de água nos poros dos materiais, bem como de condições ambientes apropriadas.

Os sais podem ter um comportamento não imediatamente detectável. Alguns conseguem ficar inactivos durante largos períodos e, por alguma mudança climática, cristalizar e provocar sérios danos. Noutros casos, os sais vão enfraquecendo progressivamente os materiais a um nível microscópico, durante décadas ou mesmo séculos (Woolfitt 2008).

Os sais solúveis podem ter várias origens. O mar, a poluição atmosférica, a terra, as matérias-primas, os materiais de construção e a água existente no subsolo, são apenas alguns exemplos. Em alguns casos, os sais podem derivar de complexas reacções químicas que dificultam a determinação das suas fontes (Arnold e Zehnder 1985).

Estes sais podem depositar-se directamente sobre as superfícies (deposição por via seca – antigo armazenamento de bens salgados, por exemplo), existirem já nos próprios materiais, ou depositarem-se de uma forma indirecta, transportados pelas águas das chuvas ou infiltrados por águas superficiais ou freáticas (deposição via húmida). A solução salina pode formar-se no interior da alvenaria, pela junção de água infiltrada com sais anteriormente depositados ou

existentes nos materiais, ou penetrar pela infiltração de água contaminada com sais provenientes de fontes exteriores.

Duas características fundamentais dos sais solúveis são a solubilidade e a HR de equilíbrio (HR_{eq}).

A solubilidade é a capacidade de o sal se dissolver num solvente (água, no presente caso), podendo ser expressa, quantitativamente, como a quantidade máxima de sal que consegue ser dissolvida a uma certa temperatura.

A HR_{eq} de um sal corresponde à HR abaixo da qual um cristal sólido consegue estar em equilíbrio com o ar a uma determinada temperatura. Quando a HR do ambiente ultrapassa esse valor, o cristal atrai humidade do ar e dissolve-se, formando uma solução saturada (Gonçalves 2007). Este fenómeno designa-se por higroscopicidade. Se a HR do ambiente descer abaixo do valor da HR_{eq} do sal, todo o sal existente nessa solução cristaliza, enquanto o solvente é evaporado.

As propriedades das soluções que contêm vários sais não podem, geralmente, ser previstas através da ponderação das propriedades dos sais individuais, visto existir interacção entre os iões dissolvidos. Somente em soluções muito diluídas é que tal interacção poderá ser desprezada. A HR_{eq} de uma solução salina constituída por vários sais pode não surgir como um valor único, mas como uma gama de valores, cujos limites à HR_{eq} dos sais isolados (Charola 2000, citando Price e Brimblecombe 1994).

2.3.2 Cristalização

Para que ocorra o fenómeno da cristalização, uma solução tem que ficar supersaturada. Isto pode acontecer através da evaporação do solvente ou por mudanças de temperatura. Todavia, a evaporação é a forma mais comum de ocorrer a cristalização de um sal, como referido por exemplo por Ruiz-Agudo *et al.* (2007), citando Coussy (2006).

À medida que a água presente numa solução salina evapora, a concentração da solução aumenta. No caso de ser ultrapassada a concentração correspondente à máxima solubilidade do sal, a solução fica supersaturada e o sal em excesso pode cristalizar (Ruedrich e Siegesmund 2007). A cristalização também pode surgir com mudanças de temperatura, no caso de sais cuja solubilidade varie com a temperatura. As condições climáticas têm, pois, uma influência crucial na cristalização dos sais, nomeadamente a temperatura, a HR e a velocidade do ar.

A cristalização pode não ocorrer imediatamente que se atinge a saturação, porque as soluções salinas podem manter-se em estados que correspondem à dissolução de maiores quantidades de soluto do que é permitido em condições de equilíbrio estável. Entre a saturação e a máxima supersaturação, a solução encontra-se num estado que se designa meta estável, ou seja, um estado que corresponde a um equilíbrio “delicado”, muito susceptível de alteração. E, como

todos os sistemas tendem para o equilíbrio, a cristalização irá acabar por ocorrer. Quando a concentração atinge a máxima supersaturação, a cristalização ocorre imediatamente (Strege 2004, por exemplo).

A cristalização também pode ocorrer, mas mais raramente, através de reacções químicas. Por exemplo, os sais de carbonato alcalino são gerados a partir de reacções de hidróxidos alcalinos, de materiais com uma grande alcalinidade como as argamassas de cimento, com o ácido carbónico (originado pela dissolução de CO₂ do ar em água). Os carbonatos podem, por si só, provocar grande degradação. Podem também reagir com outros sais já existentes, dando origem à cristalização de outros compostos nefastos (Arnold e Zehnder 1990).

Os sais podem cristalizar sob a forma de eflorescências ou criptoflorescências. As primeiras correspondem à cristalização dos sais na superfície dos materiais, enquanto as segundas dizem respeito à cristalização no seu interior. As eflorescências ocorrem quando o fluxo de líquido, que atravessa o material, consegue alcançar a superfície. No caso de não conseguir, surgem então as criptoflorescências. Estas, se originarem tensões internas, podem levar à completa desintegração do material, no caso de ser ultrapassada a tensão resistente deste. As eflorescências são menos preocupantes do ponto de vista da degradação do material, mas com o passar do tempo e com as mudanças das condições, devido aos processos de dissolução e recristalização, poderão também provocar danos.

A cristalização de sais pode ocorrer no mesmo local para condições extremamente diferentes. De facto, um elevado fluxo líquido, associado a uma alta taxa de evaporação, pode induzir cristalização à mesma profundidade que um baixo fluxo líquido associado a uma baixa taxa de evaporação.

Alguns sais possuem uma alta tendência para formar eflorescências enquanto outros, sob condições ambientes semelhantes, tendem a originar criptoflorescências. É referido por alguns autores que, por exemplo, o sulfato de sódio tende a cristalizar no interior dos materiais porosos, enquanto o cloreto de sódio cristaliza essencialmente à superfície (Goudie e Viles 1997, por exemplo). Uma das causas é a alteração da taxa de secagem por influência dos sais, como se verá na secção 2.3.4.

O processo de cristalização é constituído por duas fases: a nucleação e o crescimento dos cristais. A nucleação corresponde ao agrupamento das moléculas de soluto, que se encontram inicialmente dispersas no solvente, formando aglomerações estáveis (núcleos). Os núcleos só se formam se as aglomerações ultrapassarem um certo tamanho crítico (designado raio crítico). As aglomerações que não atingem a forma estável, voltam a dissolver-se. O crescimento dos cristais consiste no subsequente desenvolvimento dos núcleos. A nucleação e o crescimento dos cristais ocorrem simultaneamente e em permanência numa solução supersaturada (Wikipedia 2009).

Os cristais salinos podem formar-se com diferentes hábitos (formas), dependendo de factores como a taxa de supersaturação (Arnold e Zehnder 1985, citando Sunagawa 1981), as condições de temperatura e de HR do ambiente, ou a humidade existente no suporte

(Theoulakis e Moropoulou 1998). Podem surgir em forma prismática, de agulha, cabelo, ou em aglomerações mais densas (crostas salinas), por exemplo.

Os hábitos podem corresponder a formas de equilíbrio metaestáveis, se a cristalização ocorrer a altas supersaturações que, no entanto, conseguem permanecer estáveis durante largos períodos de tempo. Por exemplo, o cloreto de sódio, cujo hábito normal é cúbico, pode também formar longos prismas e cristais em forma de cabelo (Arnold e Kueng 1985).

2.3.3 Mecanismos de degradação

Os mecanismos em que assenta a degradação por sais são complexos e ainda não suscitam consenso. As primeiras explicações, tendo como base a pressão de cristalização e a de hidratação ou a dilatação térmica diferencial, partiam do pressuposto que os poros dos materiais estavam preenchidos pelos sais, sendo a tensão exercida directamente nas paredes destes poros. A teoria da pressão de hidratação foi posteriormente abandonada por se ter concluído, com base em experiências efectuadas com sulfato de sódio, que a hidratação corresponde na realidade à dissolução e ulterior recristalização do sal numa fase diferente (hidratada) (Charola e Weber 1992; McMahan *et al.* 1992; Rodriguez-Navarro *et al.* 2000).

A pressão linear de cristalização é hoje considerada o mecanismo mais relevante, sendo também o mais estudado (Ruiz-Agudo *et al.* 2006 citando Rodriguez-Navarro *et al.* 2000a; Scherer 1999, 2004; Flatt 2002; Steiger 2005a, b; Coussy 2006). Segundo Steiger (2005), citando Correns e Steinborn (1939), a primeira expressão destinada ao cálculo da pressão linear de cristalização foi obtida em função da supersaturação da solução:

$$\Delta p = \frac{R.T}{V_m} \ln S \quad (\text{Equação 2.17})$$

em que $\Delta p = p_c - p_1$ corresponde à pressão de cristalização, sendo p_1 a pressão existente no ambiente e p_c a pressão exercida pela face do cristal em contacto com o material, R é a constante do gás ideal, T a temperatura, V_m o volume molar da fase sólida do sal e $S = c/c_0$ a supersaturação da solução em contacto com o cristal em crescimento, onde c e c_0 são as concentrações da solução saturada e supersaturada, respectivamente. Desde a equação 2.17 têm sido estudadas e publicadas muitas outras equações para o mesmo fim que são praticamente todas baseadas na equação 2.17.

Cálculos da pressão de cristalização, efectuados por Winkler e Singer (1972), de muitos sais comuns (cloretos, sulfatos e nitratos, por exemplo) indicam que todos eles podem causar danos mesmo nos materiais mais resistentes, tal como citado por Ruiz-Agudo *et al.* (2007a).

Apesar de todos os esforços, a acção dos sais ainda não é clara (Ruiz-Agudo *et al.* 2007a). Por exemplo, ainda não é claro o porquê de, sob condições experimentais idênticas, alguns sais, como o sulfato de sódio, causarem em geral um dano muito maior do que outros, como o cloreto de sódio, embora este último tenha uma pressão de cristalização mais elevada (Bonn 2009). Para Gonçalves (2007), uma das principais razões para que o cloreto de sódio

provoque normalmente menores danos do que o sulfato de sódio nos testes laboratoriais de cristalização deve-se à menor taxa de evaporação do primeiro, resultante em parte da mais baixa pressão de vapor em soluções saturadas ou de igual concentração. A conseqüente menor taxa de secagem dos materiais leva a que a frente de evaporação tenda a localizar-se mais perto da superfície, dando origem a maior percentagem de inócuas eflorescências no caso do cloreto de sódio. Segundo esta autora, no caso das condições de ensaio induzirem uma frente de secagem durante todo o processo de secagem, o cloreto de sódio pode passar a provocar um maior dano do que o sulfato de sódio, como por ela observado em ensaios de cristalização realizados com argamassas de reboco aplicadas sobre um material de suporte.

Lewin (1982) defende que a degradação ocorre quando há deposição contínua de sal a pequena distância da superfície, no interior do material, em resultado de um equilíbrio entre o fluxo líquido e o de evaporação. Tal argumento é defendido com as várias observações que realizou, verificando que as zonas mais alteradas surgiam em locais bem delimitados do percurso da ascensão capilar.

Rodriguez-Navarro e Doehne (1999) acrescentam que a intensidade do dano depende, além da localização da cristalização também do nível de supersaturação da solução.

Benavente *et al.* (2006, 2007) resumiam os factores que influenciam a degradação por cristalização de sais solúveis: i) distribuição do tamanho dos poros e porosidade; ii) natureza do sal, incluindo a sua facilidade em atingir altas saturações através da evaporação e/ou variações na temperatura do ambiente; iii) transporte da solução, em termos do fornecimento de líquido e da evaporação; iv) resistência do material face à pressão de cristalização

2.3.4 Influência dos sais na secagem

Na presença de sais solúveis, a secagem de um material poroso torna-se mais lenta (Gonçalves *et al.* 2007b, por exemplo).

Uma secagem mais lenta provoca um aumento da altura de ascensão capilar nas alvenarias. De tal comportamento decorre que a presença de sais solúveis nas alvenarias pode agravar os problemas de humidade, mesmo quando a HR do ar é inferior à HR_{eq} das soluções salinas, ou seja, mesmo que não aconteça absorção higroscópica de humidade do ar.

Os sais, ao possuírem diferente HR_{eq} e diferentes propriedades de cristalização (um sal ao cristalizar, em determinada altura, pode obstruir os poros de um material e concludentemente dificultar a secagem), podem apresentar influência na secagem distinta.

As curvas de secagem dos sais não podem ser interpretadas do mesmo modo que as de água pura porque a redução da taxa de secagem não corresponde necessariamente, como acontece com a água, ao recuo da frente de evaporação. Pode decorrer do abaixamento da HR_{eq} da solução (devido ao aumento da sua concentração) ou à obstrução dos poros pelos cristais. Uma longa ou curta fase 1 de secagem, resultante da menor ou maior taxa de secagem, pode

ser uma das razões do porquê de alguns sais tenderem a formar eflorescências e outros a depositarem-se profundamente no interior dos poros (Gonçalves *et al.* 2007b). Numa fase 1 mais curta, associada a uma mais rápida secagem, a frente de secagem recuará mais rapidamente e, conseqüentemente, as criptoflorescências serão mais relevantes relativamente às eflorescências.

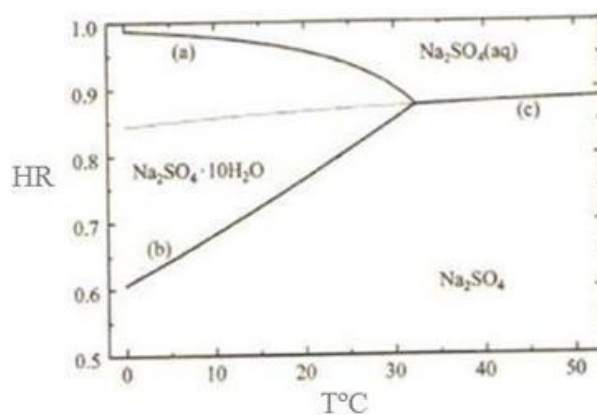
Quanto mais baixa for a concentração e mais alta a HR_{eq} do sal, mais similar será a sua secagem com o caso de água pura e mais recuada ficará a frente de secagem. Isto poderá explicar os danos significativos nos monumentos provocados por concentrações salinas muito fracas (Gonçalves *et al.* 2007b).

2.3.5 Cloreto de sódio e Sulfato de sódio

O cloreto de sódio e o sulfato de sódio são sais muito comuns em edifícios antigos degradados por sais. São também os sais mais estudados e focados na literatura, como decorre de muito do que foi até agora exposto.

O cloreto de sódio possui um comportamento mais simples de compreender. Acima dos 0°C tem apenas uma forma cristalina, a halite (NaCl). A sua solubilidade não varia praticamente com a temperatura e não consegue, normalmente, atingir altas supersaturações, cristalizando facilmente ao atingir a saturação. É, contudo, um sal muito solúvel e higroscópico, tornando-se muito perigoso quando ocorrem sucessivos ciclos de dissolução e recristalização (Faria 2004). A HR_{eq} de uma solução saturada de cloreto de sódio, para uma temperatura de 20°C, é de 75,6% (Gonçalves 2007, citando Steiger 2006).

O segundo é considerado um dos sais mais destrutivos, sendo dotado de um comportamento, por vezes, difícil de explicar (Rodríguez-Navarro *et al.* 2000 ou Ruiz-Agudo *et al.* 2006, por exemplo). Este sal pode formar três fases cristalinas distintas, atinge a supersaturação facilmente e a sua solubilidade é altamente dependente da temperatura. A fase estável de uma solução saturada de sulfato de sódio é a mirabilite ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) e a tenardite (Na_2SO_4) para temperaturas abaixo ou acima de 32,4°C, respectivamente (figura 2.15). Também pode formar-se uma fase meta-estável, o heptahidrato ($Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$), abaixo dos 32,4°C. Através da análise da figura 2.15 pode observar-se que, para uma temperatura de 20°C, quando a HR diminui, a mirabilite pode mudar para tenardite para uma HR menor ou igual a 77% (intersecção de $T=20^\circ C$ com a fronteira (b)). Contudo, quando a HR aumenta, a tenardite só passará a mirabilite para uma HR maior ou igual a 87% (intersecção de $T=20^\circ C$ com a recta a cinzento mais claro, correspondente ao prolongamento da fronteira (c)). A HR_{eq} de uma solução saturada de sulfato de sódio, para uma temperatura de 20°C, é de 95,6% (Linow *et al.* 2006).



(a)- fronteira entre a solução aquosa de sulfato de sódio e a cristalização da mirabilite	(b)- fronteira entre a cristalização da mirabilite e a cristalização da tenardite (hidratação-desidratação)
(c)- fronteira entre a solução aquosa de sulfato de sódio e a cristalização da tenardite	

Figura 2.15 - Diagrama de fase humidade relativa/temperatura do sulfato de sódio (Linnow *et al.* 2006)

Segundo Hamilton *et al.* (2008) os grandes danos provocados por este sal devem-se à sua facilidade em formar soluções altamente supersaturadas em relação à mirabilite.

2.4 MODIFICADORES DE CRISTALIZAÇÃO

2.4.1 Forma de actuação, potencialidades e limitações

Actualmente, ainda não se tem conhecimento de uma solução definitiva para prevenir e combater a degradação devida à cristalização de sais (Cassar *et al.* 2008). No caso da fonte que fornece a humidade ou os sais ser conhecida e poder ser controlada, esta será a primeira solução a ponderar. Porém, estas soluções são muitas vezes caras e, não raramente, de difícil concretização, como acontece com a introdução de cortes de capilaridade, por exemplo. Mais frequentemente, a degradação por sais é resolvida de forma temporária, com a repintura de alvenarias, reparações localizadas ou substituição dos rebocos. No caso dos edifícios antigos, tais acções não podem muitas vezes ser levadas a cabo face à importância histórica dessas construções, nomeadamente quando há presença de elementos valiosos, como pinturas murais ou elementos escultóricos.

O uso de modificadores de cristalização é uma possibilidade, recentemente considerada, de minimizar os danos resultantes deste destrutivo processo (Lubelli e van Hees 2007). Os modificadores de cristalização são produtos solúveis em água, que podem ser aplicados por pulverização ou pincel nas áreas afectadas por sais.

O conhecimento sobre a forma de actuação, potencialidades e limitações dos modificadores de cristalização está ainda numa fase embrionária, baseando-se quase exclusivamente num

número muito limitado de trabalhos de natureza essencialmente laboratorial (Rodríguez-Navarro *et al.* 2002; Selwitz Doehne 2002; Ruiz-Agudo *et al.* 2006, 2007a, 2008, Ruiz-Agudo 2007b; Marrocchi *et al.* 2006a, b, c, d); Lubelli e van Hees 2007; Cassar *et al.* 2008). Foram já testados vários produtos (ferrocianeto de sódio, ferrocianeto de potássio, fosfatos e derivados de ácidos carboxílicos, por exemplo) mas o seu comportamento ainda não é completamente conhecido, devido aos vários factores, como o tipo de sal e as características do material, que influenciam a sua eficácia (Ruiz-Agudo *et al.* 2008, por exemplo).

Uma das questões mais sensíveis diz respeito à toxicidade. Se forem utilizados modificadores de cristalização tóxicos, a sua aplicação pode tornar-se perigosa para a saúde dos técnicos envolvidos na aplicação e das pessoas que posteriormente contactarem com a construção. Recentemente, Marrocchi *et al.* (2006a, b, c, d) estudaram dois modificadores que têm a grande vantagem de não ser tóxicos. Cassar *et al.* (2008) estudaram também dois ácidos da mesma família (cuja exacta natureza não é, no entanto, claramente identificada no trabalho). Foi devido ao potencial revelado nestes estudos, como meio de controlar a degradação por sais, que se julgou de interesse confirmar, na presente dissertação, de uma forma independente, as conclusões de Marrocchi *et al.* (2006a, b, c, d).

Os modificadores de cristalização podem actuar de quatro formas principais:

- 1- Como inibidores de cristalização, prevenindo ou atrasando o crescimento dos cristais. Para que um modificador actue desta forma, as suas moléculas têm de ser adsorvidas em todas as faces do cristal, reduzindo assim a taxa de cristalização (Ruiz-Agudo *et al.* 2006), em núcleos cujo raio é maior ou igual ao raio crítico (Rodríguez-Navarro *et al.* 2002). Contudo, existe o risco de surgirem, como efeito secundário, danos devidos à ocorrência de maiores pressões de cristalização, uma vez que a cristalização tende a ocorrer mais a altas supersaturações (Rodríguez-Navarro *et al.* 2002 ou Lubelli e van Hees 2007).
- 2- Como promotores de nucleação, aumentando o número de cristais que se formam mas diminuindo o seu tamanho médio, o que tenderá a gerar tensões mais baixas nos poros (Cerini *et al.* 1999; Ruiz-Agudo *et al.* 2006). Os modificadores actuam deste modo quando a adsorção ocorre preferencialmente em núcleos de tamanho inferior ao raio crítico (Ruiz-Agudo *et al.* 2006).
- 3- Como modificadores de hábito, através da adsorção do modificador em faces específicas do crescimento de um cristal, o que leva a um decréscimo ou aumento da taxa de crescimento nessa face (Rodríguez-Navarro *et al.* 2002; Lubelli e van Hees 2007).
- 4- Promovendo o transporte salino até a superfície exterior do material (Marrocchi *et al.* 2006a, b, c, d; Lubelli e van Hees 2007; Cassar *et al.* 2008), de modo a formarem-se eflorescências à superfície do material poroso, em vez de criptoflorescências no seu interior.

O estudo do comportamento dos modificadores de cristalização pode ser feito por duas vias, na realidade complementares: (i) a nível microscópico, para análise da morfologia e taxa de crescimento dos cristais (Rodríguez-Navarro *et al.* 2002; Selwitz e Doehne 2002; Ruiz-Agudo 2007b, por exemplo); (ii) a nível macroscópico, para análise das alterações ocorridas a nível dos fluxos líquido e de vapor (Marrocchi *et al.* 2006a, b, c, d; Cassar *et al.* 2008, por exemplo), bem como da degradação causada pelos sais (Lubelli e van Hees 2007, por exemplo). A presente dissertação realiza uma abordagem essencialmente macroscópica, focando em particular as alterações induzidas no processo de secagem mas também, embora de forma simplificada e complementar, na degradação do material.

2.4.2 Ácidos Cítrico e Fosfocítrico

Os dois modificadores de cristalização estudados na presente dissertação, os ácidos cítrico e fosfocítrico, são ácidos orgânicos. Um ácido pode ser definido como uma substância que liberta iões H⁺ quando se encontra em solução aquosa ou, de uma forma mais geral, como um dador de prótons (Chang 1994). Os ácidos possuem um sabor azedo. Por exemplo, o vinagre deve o seu sabor ao ácido acético e os citrinos ao ácido cítrico. Definem-se como ácidos orgânicos quando contêm carbono, que normalmente ocorre combinado com elementos como o hidrogénio, o oxigénio, o azoto e o enxofre (Chang 1994).

O ácido cítrico é um ácido orgânico que pode ser encontrado em citrinos, como o limão e a laranja (Ouyang e Deng 2003). Industrialmente, é obtido através da fermentação da sacarose realizada por um microorganismo chamado *Aspergillus Níger* (Wikipedia 2009). À temperatura ambiente toma a forma de um pó cristalino de cor branca. Pode apresentar-se na forma anidra (sem água) ou monohidratada (uma molécula de água para cada molécula de ácido cítrico). A primeira forma é obtida por cristalização em água quente e a segunda por cristalização em água fria. O monohidrato pode ser convertido na forma anidra se for aquecido acima de 74°C (Wikipedia 2009). A sua estrutura molecular encontra-se representada na figura 2.16.

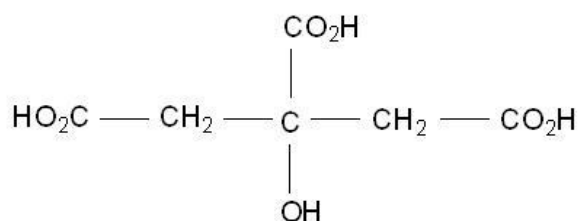


Figura 2.16 – Estrutura molecular do ácido cítrico (Sousa 2009)

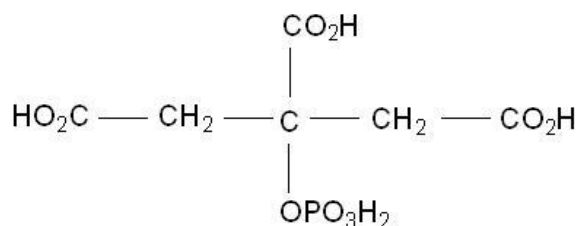


Figura 2.17 – Estrutura molecular do ácido fosfocítrico (Sousa 2009)

O ácido fosfocítrico é um ácido orgânico constituído por 34,34% de ácido fosfórico livre, 1,86% de fosfato de magnésia, 1,93% de sulfato de magnésia, 0,55% de sulfato de cálcio hidratado, vestígios de ferro e alumina, 6,5% de ácido cítrico e 54,82% de água (Napier 1884). Tem sido usado e estudado no campo na medicina, como inibidor de precipitação e

cristalização do fosfato de cálcio, para prevenir a progressão de danos renais (Tew *et al.* 1980; Gimenez *et al.* 1982). A sua estrutura molecular encontra-se representada na figura 2.17.

Ao contrário do ácido fosfocítrico, que tem que ser sintetizado especificamente, o ácido cítrico está facilmente disponível no mercado o que, juntamente com o seu baixo custo (29,30€/kg - Merck Portugal 2010) configura uma grande vantagem relativamente à sua utilização na área da conservação e reabilitação. Esta aplicação poderá, de facto, exigir grandes quantidades de produto, dependendo de factores como a concentração de modificador, a dimensão das áreas afectadas pelos sais e da periodicidade das aplicações.

De acordo com Marrocchi *et al.* (2006a, b, c, d) outra grande vantagem, neste caso comum aos dois ácidos, é o facto de não serem tóxicos. A toxicologia é a ciência que estuda os efeitos adversos das substâncias químicas sobre os organismos. Estes efeitos são normalmente avaliados através de ensaios realizados em ratazanas e coelhos, aferindo-se o efeito da substância se esta for ingerida, inalada ou entrar em contacto com os olhos ou a pele. Quando as substâncias estão disponíveis comercialmente, os resultados obtidos nestes ensaios são indicados na chamada ficha de segurança do produto.

Para se avaliar se um determinado modificador de cristalização é tóxico tem de se conhecer a sua dose letal (LD50), que se encontra na sua ficha de dados de segurança, na secção da toxicologia. O LD50 corresponde à dose necessária para matar (“*Lethal Dose*”) 50% da população (de ratazanas, neste caso). Opta-se por utilizar a ratazana nestes ensaios por se considerar um animal de pequeno porte com um organismo próximo do dos seres humanos (Nunes 2010). O LD50 do ácido cítrico é de 3000mg/kg, ou seja, 3000 mg de ácido cítrico por kg de ratazana (Merck Portugal 2010). Para se conhecer, de uma forma aproximada, a correspondente dose letal para um ser humano, costuma-se multiplicar o valor de LD50 pelo peso da pessoa (Nunes 2010). Comparando o valor do LD50 do ácido cítrico com o do ferrocianeto de potássio, modificador estudado por Selwitz e Doehne (2002), que é de 6400 mg/kg (Mallinckrodt Chemicals 2008) verifica-se que no segundo caso, é necessária uma dose mais elevada para matar a mesma população. De acordo com estes valores, o ácido cítrico é mais tóxico que o ferrocianeto de potássio. Esta conclusão significa que a hipotética vantagem dos ácidos cítrico e fosfocítrico, de não serem tóxicos, poderá não ser tão importante como inicialmente admitido, uma vez que existem outros modificadores, como o referido, que são ainda menos tóxicos.

No caso de outro modificador, o ferrocianeto de sódio, estudado por Lubelli e van Hees (2007), o LD50 não é apresentado na ficha de dados de segurança. No entanto, verifica-se que este produto é indicado como sendo muito tóxico pela directiva WHMIS (“*Workplace Hazardous Materials Information System*”) do Canadá (Science Lab 2008).

O ácido fosfocítrico, como não está disponível no mercado, não possui uma ficha de dados de segurança. Contudo, poderia ter-se uma noção da sua toxicidade através da análise dos seus constituintes (Nunes 2009), caso tivesse sido possível obter informação acerca de todos eles. Os constituintes do ácido fosfocítrico são indicados por Napier (1884):

- Água – não tóxica, desde que seja potável.
- Ácido fosfórico livre – LD50=1530mg/kg (Science Lab 2008).
- Ácido cítrico – LD50=3000mg/kg (Merck Portugal 2010).
- Sulfato de cálcio hidratado – não tóxico (Heidelberger Zement 2008).
- Fosfato de magnésia e sulfato de magnésia – não foi possível obter informação sobre a sua toxicidade.
- Vestígios de ferro e alumina – não foi possível obter informação sobre a sua toxicidade.

A avaliação da toxicidade dos modificadores de cristalização é bastante importante mas, como se vê, não deixa de ser complexa. Para além das muitas lacunas de informação existentes, deve ter-se em consideração que um produto pode ser tóxico para elevadas concentrações, mas se for usado em muito pouca quantidade (caso dos modificadores de cristalização) pode não ser. É necessário então avaliar se a concentração utilizada de determinado modificador, apesar de reduzida, é ou não tóxica.

Justifica-se, assim, que futuramente seja abordada a toxicidade de forma sistemática e mais profunda, o que está fora do âmbito da presente dissertação.

3

CAMPANHA EXPERIMENTAL

3.1 PLANEAMENTO

No capítulo três apresenta-se a campanha experimental realizada sobre provetes de argamassa de cal aérea e pedra de Malta, com os seguintes objectivos:

- a) Avaliar a influência dos ácidos cítrico e fosfocítrico na secagem dos dois materiais, em presença do sulfato e do cloreto de sódio.
- b) Testar dois modos de aplicação distintos destes modificadores de cristalização

Os ensaios realizados incluíram:

A - Ensaio de caracterização dos materiais, que tiveram por objectivo determinar propriedades relevantes e possibilitar uma futura replicação dos ensaios. Os ensaios da argamassa fresca, que foram realizados sobre todas as amassaduras efectuadas, destinaram-se ainda a garantir a homogeneidade da argamassa utilizada nos diferentes provetes. Os ensaios de caracterização realizados foram os seguintes:

Argamassa fresca:

- Espalhamento
- Massa volúmica aparente

Argamassa endurecida:

- Porosidade acessível à água, massa volúmica aparente e teor máximo de água
- Porometria por intrusão de mercúrio
- Permeabilidade ao vapor de água

B - Ensaio preliminares de secagem dos materiais, realizados com água pura, com o objectivo de verificar se o andamento das curvas de secagem era similar para todos os provetes preparados, não havendo portanto diferenças imputáveis a eventuais discrepâncias entre estes provetes.

C - Ensaio de comportamento, para avaliar a influência do sal e dos modificadores na evaporação do líquido e na absorção de água líquida, na secagem e na alteração física dos dois materiais. A análise da alteração física não contempla sucessivos ciclos de molhagem-secagem dos provetes, como é comum, mas somente uma análise visual após o final do respectivo ensaio de secagem. Os ensaios foram realizados com água pura e com soluções salinas de cloreto ou sulfato de sódio a 10% (percentagem ponderal), com ou sem adição de modificadores de cristalização. Foram testadas duas concentrações e duas formas de aplicação dos modificadores:

- Evaporação (10^{-5} M de concentração de modificador)
- Capilaridade (10^{-5} M ou 10^{-4} M de concentração de modificador)
- Secagem – modificadores aplicados por absorção capilar (10^{-5} M ou 10^{-4} M de concentração de modificador)
- Secagem – modificadores aplicados por pulverização (10^{-4} M de concentração de modificador)

D - Ensaio de caracterização das soluções, com o objectivo de distinguir as mudanças provocadas na tensão superficial da solução devido à adição dos modificadores de cristalização.

As soluções utilizadas nestes ensaios foram as seguintes:

- a) Água
- b) Água + Cloreto de sódio (NaCl) a 10%
- c) Água + Sulfato de sódio (Na_2SO_4) a 10%
- d) Ácido fosfocítrico a 10^{-5} M e 10^{-4} M
- e) Ácido fosfocítrico a 10^{-5} M e 10^{-4} M + Cloreto de sódio (NaCl) a 10%
- f) Ácido fosfocítrico a 10^{-5} M e 10^{-4} M + Sulfato de sódio (Na_2SO_4) a 10%
- g) Ácido cítrico a 10^{-5} M e 10^{-4} M
- h) Ácido cítrico a 10^{-5} M e 10^{-4} M + Cloreto de sódio (NaCl) a 10%
- i) Ácido cítrico a 10^{-5} M e 10^{-4} M + Sulfato de sódio (Na_2SO_4) a 10%

A concentração de 10% das soluções salinas é semelhante à utilizada por alguns autores (Lubelli e van Hees 2007, por exemplo), o que facilita a comparação de resultados.

Em relação à concentração dos modificadores de cristalização, usou-se numa primeira fase 10^{-5} M por ser uma das concentrações utilizadas, com bons resultados, nos ensaios descritos por Marrocchi *et al.* (2006a, b, c, d) com os mesmos modificadores. Estes autores detectaram influência positiva dos modificadores para concentrações entre 10^{-6} e 10^{-4} M. Optou-se pela concentração mais reduzida, uma vez que a quantidade de ácido fosfocítrico, que teve que ser sintetizado em laboratório (pela primeira autora dos artigos mencionados), ser limitada.

Os provetes de argamassa de cal aérea e de pedra de Malta são identificados por A e P, respectivamente. Para o caso da argamassa, o primeiro algarismo que se segue à letra A corresponde à série do provete (de 1 a 6) e o segundo ao número do provete (de 1 a 18). Para a pedra de Malta, o único algarismo indicado a seguir à letra P diz respeito ao número do provete.

Nas secções que se seguem descreve-se a preparação dos provetes e os ensaios realizados e apresentam-se os resultados obtidos. No final, discutem-se estes resultados face aos objectivos do trabalho.

3.2 EXECUÇÃO DE PROVETES

3.2.1 *Provetes de argamassa de cal aérea*

Foram executados cento e oito provetes cúbicos de argamassa de cal aérea (seis séries com duas amassaduras cada) com dimensões de 50x50x50mm.

Utilizou-se uma argamassa de cal aérea e areia com traço volumétrico de 1:1,5:1,5 (cal aérea, areia de rio e areia amarela), que foi usada em vários estudos anteriores do LNEC (Gonçalves 2001, por exemplo) e que se destina a representar (tanto quanto possível) as antigas argamassas de cal.

Execução da argamassa:

A cal utilizada é cal aérea hidratada em pó, proveniente da fábrica Calcidrata, zona de Alcanede (figura 3.1).



Figura 3.1- Cal aérea hidratada sob a forma de pó

As areias são uma areia limpa (areia do rio Tejo) e uma areia argilosa (areia amarela de Corroios). Ambas as areias foram previamente passadas por um peneiro de malha quadrada com 2,00 mm de abertura de malha (figuras 3.2 e 3.3).



Figura 3.2 – Areia de rio após peneiração



Figura 3.3 – Areia amarela após peneiração

Começou-se por realizar a pesagem das matérias-primas numa balança com resolução de 1g (figura 3.4).



Figura 3.4 – Pesagem das matérias-primas



Figura 3.5 – Misturadora mecânica

Depois, misturaram-se as matérias-primas a seco, com uma colher de pedreiro, e verteu-se a mistura para o interior do recipiente da misturadora mecânica normalizada (figura 3.5) que está de acordo com a NP EN 196 (IPQ 2006).

Utilizaram-se 600ml de água (valor conhecido de ensaios anteriores realizados no LNEC) para cada 3000g de sólidos, na tentativa de se obter um espalhamento dentro do intervalo indicado pela Norma EN 1015-2 (CEN 1998), que é de 175 ± 10 mm para uma massa volúmica aparente superior a 1200kg/m^3 . Verteu-se a água para o interior do recipiente da misturadora mecânica. De seguida, ligou-se a misturadora e realizou-se uma homogeneização da argamassa durante 2 minutos na velocidade lenta, segundo a metodologia que tem vindo a ser usada no LNEC para este tipo de argamassas.

Preenchimento dos moldes:

Após a realização dos ensaios de espalhamento e determinação da massa volúmica aparente da argamassa fresca, que se descrevem nas secções 3.3.1 e 3.3.2, encheram-se seis moldes metálicos, com três compartimentos cada. São necessárias duas amassaduras para encher os seis moldes. Para cada molde, procedeu-se do seguinte modo (figura 3.7): preenche-se o molde com a argamassa, até metade da sua capacidade, com recurso a uma colher de pedreiro (figura 3.6); apiloa-se a argamassa com um pilão metálico de 1kg, com cinco a seis pancadas para cada compartimento; preenche-se o resto do molde e apiloa-se novamente com o mesmo número de pancadas do pilão; rasa-se a superfície do molde, com uma colher de pedreiro, de modo a retirar o excesso de argamassa; dá-se um acabamento final, alisando a superfície de argamassa com a colher de pedreiro.



Figura 3.6 – Preenchimento dos moldes com argamassa



Figura 3.7 – Aspecto final dos provetes antes da desmoldagem



Figura 3.8 - Desmoldagem dos provetes de argamassa

Os moldes foram depois colocados numa sala condicionada a $20 \pm 2^\circ\text{C}$, dentro de um saco de polietileno onde, devido à presença da argamassa fresca, se criava assim um ambiente com HR próxima dos 100%. O saco ficou selado durante 96h.

Cura:

Após 96h, os moldes foram retirados de dentro do saco de polietileno e colocados no interior de uma sala condicionada a $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ e $65\pm 5\%$ HR, durante duas semanas. Findo esse período, os provetes foram desmoldados (figura 3.8) e levados para uma câmara de carbonatação, a 21°C , 60% HR e 5% de concentração de dióxido de carbono, onde permaneceram durante uma semana. Recorreu-se a este método de aceleração da carbonatação, uma vez que o desenvolvimento natural da carbonatação dos provetes não seria compatível com o prazo da presente dissertação.

Avaliação da carbonatação:

Para cada uma das seis séries de amassaduras, após saída dos provetes da câmara de carbonatação, foi escolhido aleatoriamente um provete para ser quebrado ao meio. As faces quebradas foram pulverizadas com uma solução a 0,5 % de fenolftaleína em etanol (96%) para verificação do estado de carbonatação. Como descrito na secção 2.1.2, a fenolftaleína é um indicador de pH, que adopta cor rosa em meio alcalino (como é o caso da cal não-carbonatada) e se mantém incolor em meios neutros ou ácidos (caso da cal carbonatada). Observou-se que os provetes ensaiados já se encontravam carbonatados, uma vez que o seu centro (zona com maior dificuldade de carbonatação) não demonstrava qualquer coloração de cor rosa (figura 3.9).



Figura 3.9 – Aspecto de um provete (carbonatado) após o teste com fenolftaleína



Figura 3.10 – Provete impermeabilizado após 2ª camada

Impermeabilização lateral:

Depois do teste com fenolftaleína, os restantes provetes, de cada série, foram pesados e impermeabilizados lateralmente com um produto epoxídico bi-componente da Sika. Os dois componentes do produto são: ICOSIT K-101 N, componente A e ICOSIT K-101 N, componente B. Foi escolhido este produto, visto ter apresentado bons resultados em ensaios anteriores realizados no LNEC, nomeadamente em não escorrer durante a aplicação, ser impermeável à água, na forma líquida e de vapor, e não migrar para o interior do provete.

Para a preparação da resina, os dois componentes foram primeiro homogeneizados separadamente nas respectivas latas. Seguidamente, adicionou-se a quantidade pretendida do componente B ao componente A e misturou-se à mão até o produto apresentar uma cor uniforme.

A resina foi aplicada nos provetes em duas camadas, sendo respeitado um período mínimo de 48 horas entre elas. O número de demãos dadas, em cada camada, foi o necessário para assegurar a total cobertura da superfície rugosa da argamassa (figura 3.10). A massa dos provetes foi avaliada antes da impermeabilização e após a secagem da segunda camada de resina, de modo a que a massa da impermeabilização aplicada pudesse ser conhecida.

Não se impermeabilizaram três provetes de uma das séries, de modo a serem usados nos ensaios descritos nas secções 3.3.3 e 3.3.4.

3.2.2 Provetes de pedra de Malta

Os provetes de pedra de Malta são do tipo “franka” da subcategoria “safra”. A pedra foi fornecida ao LNEC pela Universidade de Malta, sob a forma de paralelepípedos ou cubos de diferente dimensão, cujas arestas se haviam quebrado, em muitos casos, durante a viagem. Destes blocos, foram cortados trinta provetes. O corte dos provetes não teve em conta a eventual estratificação da pedra, que não era reconhecível e, portanto, se assumiu não ser relevante. Não obstante as limitações decorrentes das dimensões e imperfeições dos blocos de pedra, procurou-se obter provetes com dimensões adequadas aos ensaios a realizar. Manteve-se constante a altura dos provetes (50-53 mm) e as dimensões faciais foram o mais semelhantes possível (42-51 mm).

Os provetes de pedra foram impermeabilizados lateralmente com o produto epoxi antes mencionado e a sua massa registada, tal como descrito na secção anterior para os provetes de argamassa.

3.3 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

3.3.1 Espalhamento da argamassa fresca

O espalhamento da argamassa fresca foi realizado de acordo com o descrito na norma EN 1015-3 (CEN 1998) e respectivo anexo (CEN 2006).

Com uma colher de pedreiro, enche-se o molde tronco-cónico (com um acresento superior), centrado na mesa de espalhamento, com a argamassa fresca até metade da sua capacidade e apiloa-se a argamassa 10 vezes com um pilão de plástico. De seguida, enche-se totalmente o molde com a argamassa e apiloa-se novamente 10 vezes (figura 3.11).



Figura 3.11 – Apiloamento da argamassa



Figura 3.12 – Realização das 15 pancadas na argamassa

Retira-se o acrescento superior do molde tronco-cónico e rasa-se a argamassa. Seguidamente, retira-se a parte inferior do molde e submete-se a argamassa a 15 pancadas (quedas), em 15 segundos, da mesa de espalhamento (figura 3.12).

Mede-se, com uma craveira digital, o diâmetro final da argamassa, em duas direcções perpendiculares, e regista-se o valor médio.

Na tabela 3.1 apresentam-se os resultados referentes ao espalhamento das duas amassaduras relativas a cada uma das seis séries executadas.

Tabela 3.1- Avaliação da consistência, por espalhamento, da argamassa fresca

		1 ^a série de provetes	2 ^a série de provetes	3 ^a série de provetes	4 ^a série de provetes	5 ^a série de provetes	6 ^a série de provetes
Espalhamento valor médio (mm)	1 ^a amassadura	182	174	187	178	181	179
	2 ^a amassadura	198	178	186	180	186	176

A segunda amassadura da 1^a série de provetes foi uma excepção, uma vez que o seu espalhamento se distancia um pouco dos outros. No entanto, decidiu-se aproveitá-la, visto ter sido a mais adequada de cinco tentativas realizadas nessa amassadura, com diferentes quantidades de água, na tentativa de obtenção do espalhamento pretendido. Não foi detectado qualquer problema nos ensaios realizados posteriormente com os provetes derivados dessa amassadura, nomeadamente nos ensaios preliminares efectuados para verificar a homogeneidade do comportamento à secagem dos vários provetes.

Note-se que com estes ensaios se pretendia, não obter amassaduras com valores de espalhamento de acordo com a norma EN 1015-2 (CEN 1998), mas sim garantir, tanto quanto possível, a homogeneidade da argamassa para os diferentes provetes.

3.3.2 Massa volúmica aparente da argamassa fresca

A massa volúmica aparente da argamassa fresca foi determinada de acordo com o descrito na norma EN 1015-6 (CEN 1998) e seu anexo (CEN 2006). Tal como no caso do ensaio de espalhamento, este ensaio teve como objectivo garantir que a argamassa utilizada nos diferentes provetes era semelhante.

Utiliza-se um recipiente com 1l de capacidade e 599g de massa, que se enche com a argamassa ensaiada até metade da sua capacidade. Compacta-se a argamassa, inclinando o recipiente um pouco e deixando-o cair sobre a mesa 10 vezes. Seguidamente, preenche-se este totalmente e repete-se o procedimento de compactação (figura 3.13).



Figura 3.13 – Balanceamento do recipiente



Figura 3.14 – Pesagem do conjunto

Rasa-se a superfície, para eliminar a argamassa em excesso, limpa-se a superfície exterior do recipiente e pesa-se o conjunto recipiente mais argamassa numa balança com resolução de 1g (figura 3.14), já tarada com a massa do recipiente. De seguida divide-se esse valor de massa pela capacidade do recipiente, obtendo-se assim a massa volúmica aparente (em kg/m^3).

Na tabela 3.2 apresentam-se os resultados da massa volúmica aparente correspondentes a todas as amassaduras realizadas.

Tabela 3.2 – Massa volúmica aparente obtida nas duas amassaduras das seis séries executadas

		1 ^a série de provetes	2 ^a série de provetes	3 ^a série de provetes	4 ^a série de provetes	5 ^a série de provetes	6 ^a série de provetes
Massa Volúmica Aparente valor médio (kg/m^3)	1 ^a amassadura	1918	2511	1896	1907	1906	1929
	2 ^a amassadura	1875	1917	1895	1910	1908	1924

Os valores da massa volúmica aparente são bastante idênticos para as diferentes amassaduras realizadas. Exceptua-se o caso da 1^a amassadura da 2^a série de provetes, onde este valor é mais elevado. Uma vez que esta variação não teve correspondência com diferenças nas

propriedades da argamassa endurecida, tal como indicado pelos ensaios preliminares de secagem (secção 3.5), julga-se que tal se poderá dever à aplicação de uma maior energia de compactação no balanceamento do recipiente, resultando assim uma argamassa mais compactada e conseqüentemente uma massa volúmica aparente superior. Porém, esse valor poderá não estar relacionado somente com um erro experimental deste ensaio pois, também o espalhamento obtido nessa amassadura, corresponde ao menor das amassaduras realizadas. De qualquer modo, a diferença não parece ter tido conseqüências mensuráveis.

3.3.3 Porosidade acessível à água, massa volúmica e teor máximo de água de absorção

Os ensaios de determinação da porosidade acessível à água, da massa volúmica e do teor máximo de água basearam-se na norma NP EN 1936 (IPQ 2001). Estes ensaios foram realizados sobre provetes da argamassa endurecida e de pedra de Malta. Foram utilizados três provetes de argamassa de cal aérea e três pedaços de pedra de Malta (com dimensões não regulares), devido à escassez deste material, na presente dissertação. Os provetes utilizados neste ensaio não continham impermeabilização lateral.

Os provetes foram a secar numa estufa a 70°C durante 72h, o que garantiu encontrarem-se em condições de massa constante. Foram depois colocados a arrefecer num exsiccador (durante 3h aproximadamente), após o que se determinou a sua massa seca M_1 numa balança com resolução de 0,01g.

Seguidamente, foram colocados num vaso de vácuo (figura 3.15) com uma depressão menor que 20mbar. Esta depressão foi mantida durante 24 horas de forma a assegurar a eliminação do ar contido nos poros dos provetes. Depois, foi introduzida água destilada no vaso, com um caudal tal que a imersão completa dos provetes, esteja completa ao fim de aproximadamente 15 minutos. O vácuo foi mantido durante esse processo e nas 24 horas subsequentes.



Figura 3.15 – Vaso de vácuo

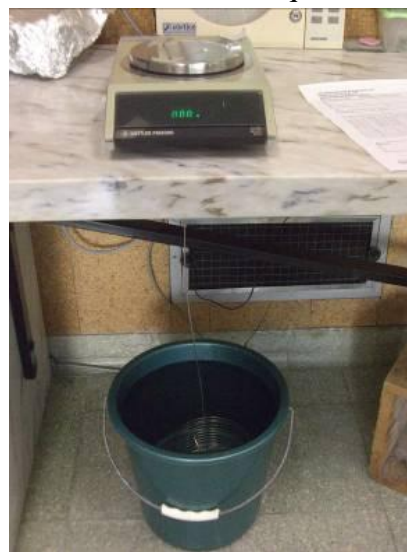


Figura 3.16 – Pesagem hidrostática

De seguida, repôs-se a pressão atmosférica e os provetes mantiveram-se imersos em água por mais 24 horas. Seguidamente, efectuou-se a pesagem hidrostática dos provetes (figura 3.16): permanecendo imersos em água, foram pesados por suspensão numa balança com resolução de 0.01g, o que permitiu determinar a massa saturada imersa M_2 . No fim, foram retirados da água, enxutos com um pano húmido (com cuidado para não existir perda de material) e novamente pesados (sem suspensão) na mesma balança, determinando-se a massa saturada M_3 .

A porosidade acessível à água (P) é calculada através da seguinte equação:

$$P = \frac{M_3 - M_1}{M_3 - M_2} \cdot 100 \text{ [%]} \quad (\text{Equação 3.1})$$

em que:

M_1 – massa seca (g);

M_2 – massa saturada imersa (g);

M_3 – massa saturada (g).

As massas volúmicas real γ_{real} , aparente $\gamma_{aparente}$ e aparente saturada $\gamma_{apar.saturada}$ são calculadas através das equações 3.2, 3.3 e 3.4:

$$\gamma_{real} = \frac{M_1}{M_1 - M_2} \text{ [kg.m}^{-3}\text{]} \quad (\text{Equação 3.2})$$

$$\gamma_{aparente} = \frac{M_1}{M_3 - M_2} \text{ [kg.m}^{-3}\text{]} \quad (\text{Equação 3.3})$$

$$\gamma_{apar.saturada} = \frac{M_3}{M_3 - M_2} \text{ [kg.m}^{-3}\text{]} \quad (\text{Equação 3.4})$$

O teor máximo de água ($T_{máx}$) é calculado a partir da seguinte equação:

$$T_{máx} = \frac{M_3 - M_1}{M_1} \text{ [%]} \quad (\text{Equação 3.5})$$

Apresentam-se seguidamente, na tabela 3.3, os resultados obtidos para os dois materiais em estudo (valores referentes à média dos três provetes; os valores individuais encontram-se no Anexo I).

Tabela 3.3 – Massa volúmica real, massa volúmica aparente, massa volúmica aparente saturada, porosidade e teor máximo de água da argamassa de cal aérea e da pedra de Malta

	M. V. REAL	M.V.APARENTE	M.V.APARENTE SATURADA	POROSIDADE	TEOR MÁX. ÁGUA
Tipo de Material	γ_{real} (kg/m ³)	$\gamma_{aparente}$ (kg/m ³)	$\gamma_{apar.saturada}$ (kg/m ³)	P (%)	$T_{máx}$ (%)
Argamassa	2588	1768	2085	31,7	17,9
Pedra	2697	1711	2077	36,6	21,4

Como se vê, os dois materiais são bastante semelhantes relativamente às propriedades em análise.

A pedra de Malta apresenta uma massa volúmica real ligeiramente superior à da argamassa de cal aérea. Contudo, como a porosidade (e, conseqüentemente, o teor máximo de água) é também ligeiramente superior, a massa volúmica aparente acaba por ser muito semelhante.

Note-se que a porosidade da pedra de Malta está dentro do intervalo 32-41% indicado por Cassar (2002) para este material (secção 2.1.3).

3.3.4 Porometria por intrusão de mercúrio

Este ensaio foi baseado na norma ASTM D4404-84 (2004) e no procedimento I.5. da RILEM (1980).

O porosímetro utilizado é da marca QUANTACHROME, modelo AUTOSCAN60. É constituído por dois aparelhos, o FILLING (figura 3.17) e o AUTOSCAN60 (figura 3.18) e inclui também um *software* de comando. O FILLING, ligado ao AUTOSCAN60, retira todo o ar existente no provete (desgaseificação) e posteriormente realiza a intrusão de mercúrio. O AUTOSCAN60 permite a determinação de poros de pequena dimensão (até 5µm aproximadamente).



Figura 3.17 – FILLING



Figura 3.18 - AUTOSCAN60

Os provetes ensaiados foram os utilizados nos ensaios descritos na secção 3.3.3. Os provetes foram secos numa estufa a 60°C durante 72h, para estarem em condições de massa constante, e deixados a arrefecer num exsiccador (durante 3h aproximadamente). Posteriormente, foram desfeitos e introduzidos na célula de medição (figura 3.19) para serem desgaseificados.



Figura 3.19 – Célula de medição

De seguida, encheu-se a mesma célula com mercúrio e começou-se a determinar a distribuição do volume de poros abertos através do enchimento dos poros dos provetes com mercúrio sob pressão. Nesta técnica, assume-se que os poros têm forma cilíndrica, sendo o seu diâmetro proporcional à pressão necessária para a introdução de mercúrio, de acordo com a seguinte equação:

$$d = \frac{\sigma_{Hg} \cos \theta_{Hg}}{p_{Hg}} \quad (\text{Equação 3.6})$$

em que:

- d – diâmetro dos poros (m),
- σ_{Hg} - tensão superficial mercúrio-ar ($N \cdot m^{-1}$),
- θ_{Hg} - ângulo de contacto mercúrio-sólido ($^{\circ}$),
- p_{Hg} - pressão de mercúrio (Pa).

Os resultados obtidos apresentam-se na figura 3.20. Foram efectuadas duas medições para cada provete.

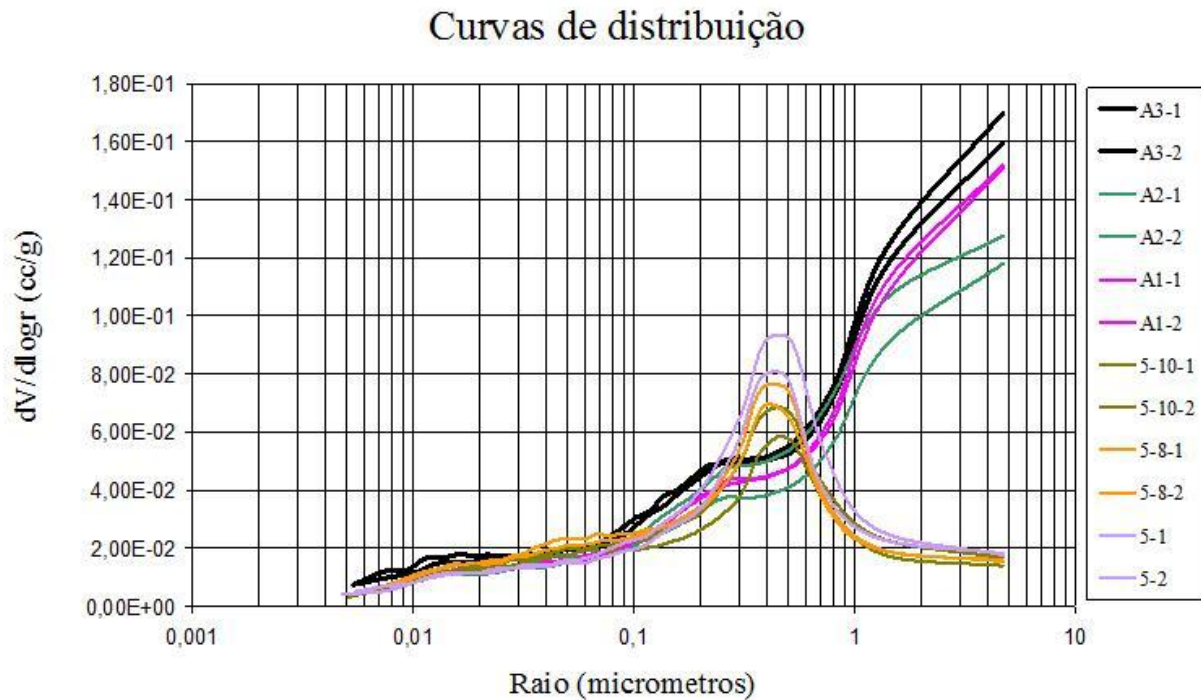


Figura 3.20 – Curvas de distribuição do volume de poros da argamassa de cal aérea (5-10; 5-8; 5) e da pedra de Malta (A3; A2; A1)

Pode observar-se através das curvas da argamassa que a maior parte da sua porosidade corresponde a poros com dimensão entre cerca de 0,1 e 1,0 micrometros. Para a pedra esta análise não é possível, uma vez que a moda não se encontra dentro do limite de tamanho de poros que o AUTOSCAN60 permite determinar ($5\mu\text{m}$, aproximadamente). Apesar de tudo, pelo andamento das curvas da pedra pode concluir-se que a quantidade de poros de grande dimensão será maior do que para a argamassa.

3.3.5 Permeabilidade ao vapor de água

O ensaio de permeabilidade ao vapor de água, cujos princípios se encontram descritos na secção 2.2.2, foi realizado numa câmara climática FITOCLIMA 500 EDTU[®] da Aralab (figura 3.21), segundo o procedimento II.2. das recomendações RILEM (1980). Utilizou-se o método da cápsula seca, sendo os valores de temperatura e de HR dentro e fora da cápsula os descritos na norma EN ISO 12572 (CEN 2001) visto que a RILEM não indica valores para estes parâmetros.



Figura 3.21 – Câmara climática



Figura 3.22 – Cloreto de cálcio anidro em pó colocado dentro dos recipientes de acrílico

Optou-se pelo método da cápsula seca porque a pesagem dos recipientes de acrílico se tornava mais fácil de realizar, sem erros, num recipiente com um sal sólido (caso da cápsula seca) do que com uma solução salina líquida (caso da cápsula húmida) que poderia molhar inadvertidamente os provetes durante o transporte da cápsula da câmara climática para a balança.

Foram utilizados três provetes de argamassa de cal aérea e três provetes de pedra de Malta. Estes provetes, antes de serem ensaiados, foram colocados a secar numa estufa ventilada a 60°C durante 72h, de modo a estarem em condições de massa constante. Depois, foram deixados a arrefecer numa sala condicionada ($T=20^{\circ}\text{C}$ e $\text{HR}=50\%$), determinando-se então a sua massa seca.

Foi colocado cloreto de cálcio anidro em pó dentro das cápsulas de acrílico, sendo a altura de sal de 1,2 cm e de cerca de 1,8 cm a altura de lâmina de ar entre a superfície do sal e a base do provete (figura 3.22).

Os provetes foram colocados assentes nos bordos superiores das cápsulas de acrílico, aplicando-se mástique e depois fita-cola na interface entre o provete e o recipiente, de modo a garantir uma completa estanquidade ao ar (figuras 3.23 e 3.24).



Figura 3.23 – Mástique aplicado

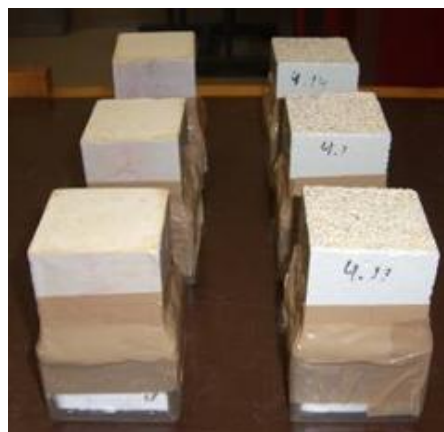


Figura 3.24 – Fita-cola aplicada sobre o mástique

Pesaram-se os conjuntos cápsula-provete numa balança com resolução de 0.001g e colocaram-se dentro da câmara climática a 23°C e 50% HR.

A 23°C, o cloreto de cálcio anidro cria uma HR de aproximadamente 0% no interior da cápsula de acrílico. Estando a câmara climática a 50% HR, dá-se a transferência de vapor de água de fora para dentro do recipiente.

Foi realizada a pesagem periódica dos conjuntos provete-cápsula, para conhecer a quantidade de vapor de água difundida por unidade de tempo. Quando esta quantidade se tornou constante, o que corresponde a uma situação de regime permanente, o ensaio terminou.

De seguida, apresenta-se o gráfico relativo à média do ganho de massa dos provetes de argamassa e de pedra de Malta em função do tempo (figura 3.25). Os seus valores individuais encontram-se no Anexo II. O declive das rectas corresponde à taxa de difusão (G , em g/h). Este coeficiente é necessário para o cálculo da permeabilidade ao vapor de água π , de acordo com a equação 2.9.

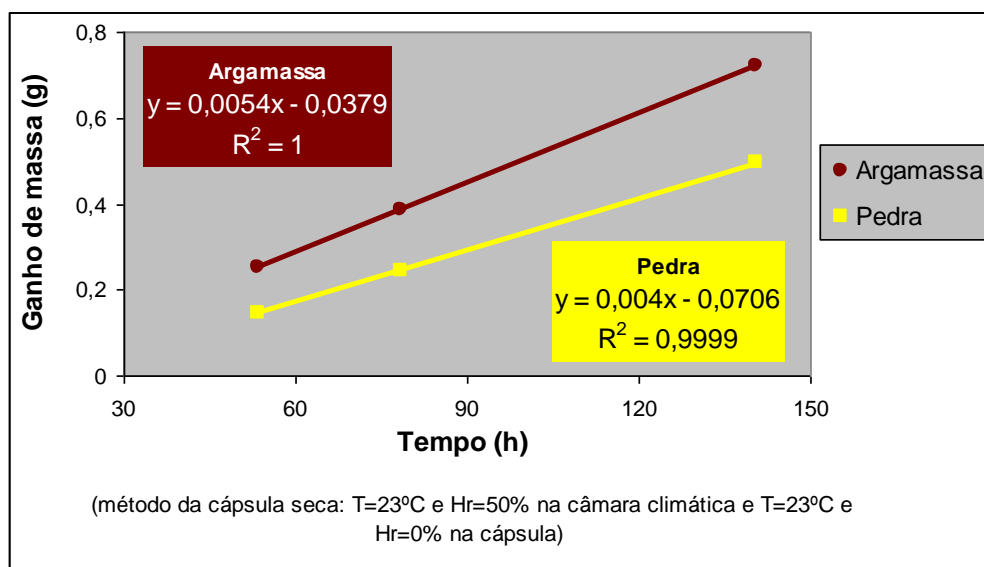


Figura 3.25 – Taxa de difusão (G) da argamassa de cal aérea e da pedra de Malta

Na tabela 3.4 apresentam-se os valores da permeabilidade ao vapor de água π e da espessura da camada de ar equivalente S_d dos dois materiais. S_d , que é inversamente proporcional à permeabilidade ao vapor de água, foi obtida pela equação 2.12.

A espessura dos provetes (e) era de aproximadamente 50 mm. A área de ensaio (S) corresponde, de acordo com o descrito na norma EN ISO 12572 (CEN 2001), à média aritmética das áreas de exposição superior e inferior. Os valores médios das áreas de exposição superior e inferior dos dois materiais eram de 0,0025 m² e de 0,0023 m², respectivamente. A área de exposição inferior é menor porque a base dos provetes está apoiada no bordo interno existente para o efeito nos recipientes de acrílico.

O diferencial de vapor de água ΔP foi calculado através da equação 2.10, para o que se consideraram as condições existentes no interior da câmara climática e da cápsula ($T=23^\circ\text{C}$, $\text{HR}_{\text{ext}}=50\%$, $\text{HR}_{\text{int}}=0\%$), resultando num valor de $\Delta P = 1404$ Pa.

Tabela 3.4– Permeabilidade ao vapor de água π e espessura da camada de ar equivalente S_d da argamassa de cal aérea e da pedra de Malta

	$\pi \times 10^{-11}$ (kg.m ⁻¹ .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)	S_d (m)
Argamassa	2,23	0,44
Pedra	1,71	0,57

Como se observa, os dois materiais são também bastante semelhantes no que se refere ao transporte de vapor de água, apresentando valores de π e de S_d da mesma ordem de grandeza.

3.4 ENSAIOS DE COMPORTAMENTO - MÉTODOS

3.4.1 Procedimento do ensaio de capilaridade

Os ensaios de capilaridade foram realizados segundo o procedimento II. 6 da RILEM (1980).

Os provetes (impermeabilizados lateralmente), antes de serem ensaiados, foram colocados a secar numa estufa ventilada a 60°C durante 72h, período que se sabe de acordo com experiência anterior ser largamente suficiente para se atingir massa constante neste tipo de materiais. Depois, foram deixados a arrefecer numa sala condicionada (20°C e 50% HR), registando-se a seguir a sua massa seca. Foram então colocados em imersão parcial nas diferentes soluções dentro de caixas de plástico com tampa, sendo a altura de líquido de aproximadamente 5mm a contar da base dos provetes. Os provetes foram assentes em prismas triangulares de poliestireno expandido extrudido, cortados à medida, com o intuito de minimizar a área de contacto com a base dos provetes, como se vê na figura 3.26. As pedras

visíveis lateralmente nesta figura têm o objectivo de colocar peso em cima dos prismas para eles não boiarem.



Figura 3.26 – Provetes de argamassa durante o ensaio de absorção capilar



Figura 3.27 – Balança com resolução de 0,001 g

Realizaram-se pesagens aproximadamente com a periodicidade indicada pela RILEM (1980) para pedras muito absorventes (1, 3, 5, 10, 15 e 30 minutos, 1, 8 e 24 horas) numa balança com resolução de 0,001 g (figura 3.27).

Antes das pesagens, a base dos provetes era limpa com papel humedecido, de modo a eliminar as gotas em excesso. O nível da solução foi mantido sensivelmente constante no decorrer do ensaio, através da reposição de solução.

A quantidade de solução absorvida por unidade de superfície (W_t) ao fim do tempo t , é calculada pela seguinte equação:

$$W_t = \frac{M_t - M_0}{S} \text{ [kg.m}^{-2}\text{]} \quad (\text{Equação 3.7})$$

em que W_t corresponde à massa do provete no instante t , M_0 à massa do provete no estado seco e S à área da base do provete (através da qual ocorre a absorção).

A partir dos valores de $M_w(t)$, traça-se a curva de absorção que expressa a quantidade de água absorvida por unidade de área (kg/m^2) em função da raiz quadrada do tempo ($\text{h}^{1/2}$). A taxa de absorção (ou coeficiente de capilaridade) corresponde à inclinação do troço recto inicial da curva de absorção.

Foram realizados ensaios de absorção capilar das várias soluções, utilizando duas concentrações distintas dos modificadores de cristalização (10^{-5} e 10^{-4} M). Os resultados destes ensaios e respectiva discussão são apresentados nas secções 3.6.1 e 3.7.2, respectivamente.

3.4.2 Procedimento do ensaio de secagem

Os ensaios de secagem foram realizados segundo o procedimento II.5 da RILEM (1980).

Os provetes (impermeabilizados lateralmente), antes de serem ensaiados, são colocados a secar numa estufa ventilada a 60°C durante 72h, período que, como já referido, a experiência anterior indica ser largamente suficiente para se atingir massa constante nestes materiais. Depois, são deixados a arrefecer numa sala condicionada (20°C e 50% HR), determinando-se então a sua massa seca.

Seguidamente, são colocados em absorção capilar, por imersão parcial na solução pretendida (5mm de altura de líquido a contar da base dos provetes, aproximadamente) durante um período de 24 horas. Findo esse período, regista-se a sua massa húmida e cobre-se a base com duas camadas de folha de polietileno (película aderente) para que a posterior secagem dos provetes (que se encontram lateralmente impermeabilizados com resina epoxi) ocorra num único sentido e através da face superior (figura 3.28). A secagem unidireccional é o método indicado pela RILEM, sendo mais fácil de avaliar do que uma secagem multidireccional. Os provetes são novamente pesados para determinação da massa da película aplicada, valor que depois se desconta nas pesagens subsequentes.



Figura 3.28 – Aplicação da película

Os provetes foram colocados a secar numa mesa que se encontrava afastada das paredes e de outros obstáculos (figura 3.29) de modo a que a circulação de ar, que pode influenciar muito a secagem, fosse homogénea para todos os provetes. As pesagens foram realizadas numa balança com resolução de 0.001g, com uma periodicidade de 1h ou 2h nas primeiras 8h de ensaio, e depois de 24 em 24 h (incluindo fins de semana). Através da análise da evolução das curvas de secagem, decidiu-se ir aumentando o período entre pesagens (a partir dos 9 dias, aproximadamente), uma vez que não se justificava continuar com o intervalo de 24 h entre elas.

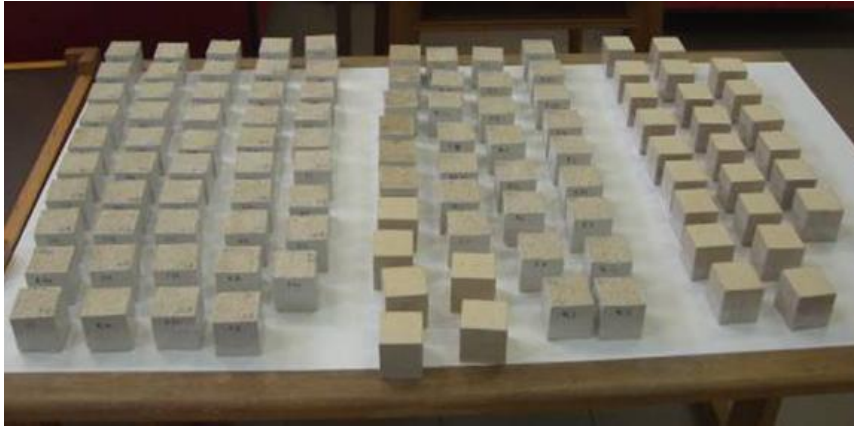


Figura 3.29 – Secagem de provetes na sala condicionada

A fórmula utilizada para o cálculo do teor de solução, no instante i , é a seguinte:

$$w_i = \frac{m_i - m_{seca}}{m_{seca}} \cdot 100 [\%] \quad (\text{Equação 3.8})$$

onde w_i representa o teor de solução no instante i , m_i a massa do provete no instante i e m_{seca} a massa seca do provete.

Numa primeira fase realizaram-se ensaios preliminares de secagem sobre todos os provetes preparados, utilizando apenas água pura, para verificar se o comportamento destes provetes era homogéneo. Os resultados destes ensaios e respectiva discussão apresentam-se na secção 3.5. Foram depois realizados, sobre um número mais limitado de provetes, ensaios de secagem com as várias soluções, utilizando duas concentrações distintas dos modificadores de cristalização (10^{-5} e 10^{-4} M). Os resultados destes ensaios e respectiva discussão são apresentados nas secções 3.6.2 e 3.7.3 e 3.7.5, respectivamente.

3.4.3 Preparação das soluções

Esta secção corresponde à preparação das soluções descritas em 3.1.

A percentagem de 10% de sal utilizada nas soluções diz respeito a uma percentagem ponderal. Nas soluções que continham sulfato de sódio foi utilizado um agitador mecânico (figura 3.30) para que a dissolução deste sal fosse mais rápida.

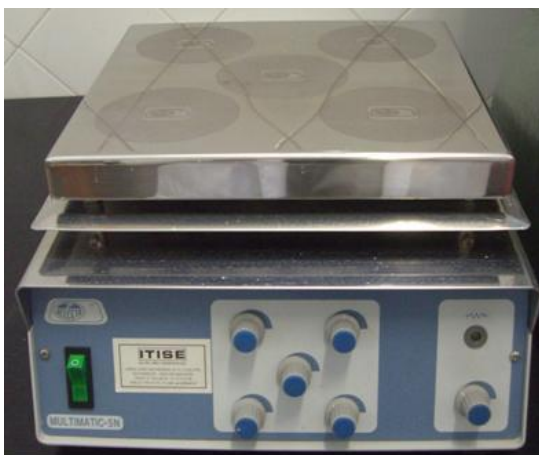


Figura 3.30 – Agitador mecânico

Em relação à preparação das soluções de ácido cítrico e fosfocítrico, esta foi realizada de acordo com instruções dadas por Marrocchi (2008):

- Para obtenção de 100ml de uma solução de ácido fosfocítrico a $10^{-6}M$ ou a $10^{-5}M$ é necessário diluir 0,039 ml ou 0,39 ml de solução aquosa de ácido fosfocítrico em 100ml de água, respectivamente.
- Para obtenção da solução-mãe de ácido cítrico é necessário dissolver 1g de ácido cítrico (em pó) em 250ml de água. Posteriormente, para obtenção de 100ml de uma solução de ácido cítrico a $10^{-6}M$ ou a $10^{-5}M$ é necessário diluir 0,027 ml ou 0,27 ml da sua solução-mãe em 100ml de água, respectivamente.

A unidade utilizada na concentração dos ácidos cítrico e fosfocítrico é uma das unidades de concentração mais comum em Química (Chang 1994). Designa-se molaridade (M), correspondendo ao número de moles de soluto em 1 litro de solução (mol/l).

Para a preparação das soluções que continham modificador e sal na sua constituição (soluções e), f), h) e i)) realizou-se primeiramente a solução de modificador e posteriormente adicionou-se o sal a essa solução.

3.5 ENSAIOS PRELIMINARES DE SECAGEM

Estes ensaios seguiram o procedimento descrito na secção 3.4.2 e tiveram o objectivo de avaliar se os dois tipos de provetes, de argamassa de cal aérea ou pedra de Malta, tinham um comportamento à secagem semelhante, com água pura.

Na figura 3.31 apresentam-se os resultados obtidos para os quarenta e oito provetes de argamassa de cal aérea pertencentes às séries 1, 2 e 3. Pode-se observar que a secagem destes provetes apresentou uma grande dispersão, comportamento que revelou a existência de diferenças entre os provetes.

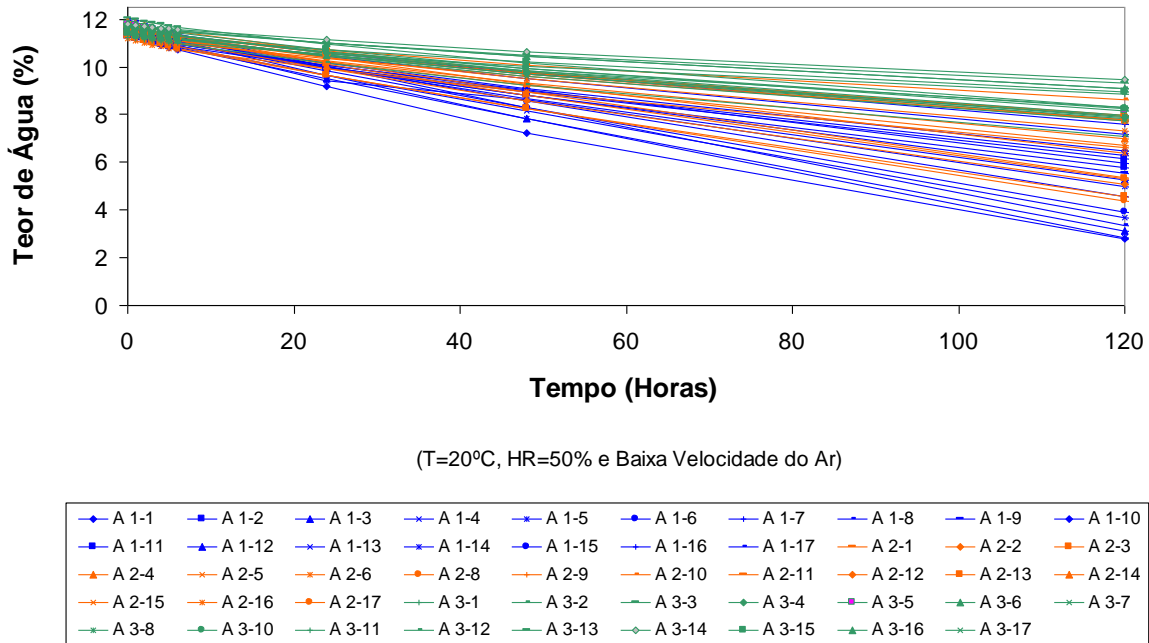


Figura 3.31 – Curvas de secagem dos provetes de argamassa de cal aérea pertencentes às séries 1,2 e 3

Colocou-se a hipótese de as diferenças estarem relacionadas com a aplicação accidental de resina epoxi na superfície dos provetes aquando da impermeabilização lateral dos mesmos. Para verificar esta hipótese, decidiu-se escovar superficialmente seis provetes (A 1-7, A 2-10, A 3-6, A 3-13, A 3-14 e A 3-15), dos que apresentavam uma secagem mais lenta, com dois tipos de materiais, uma escova com fios de nylon e uma lixa grossa. Repetiu-se, de seguida, o ensaio de secagem. Os resultados obtidos neste segundo ensaio (figura 3.32) são completamente diferentes. Com excepção do provete A 3-6, as curvas de secagem são agora bastante semelhantes, o que confirmou a hipótese inicial. Em relação ao provete A 3-6, julga-se que a escovagem não foi suficiente, eventualmente devido a uma maior penetração da resina, pelo que este provete foi rejeitado.

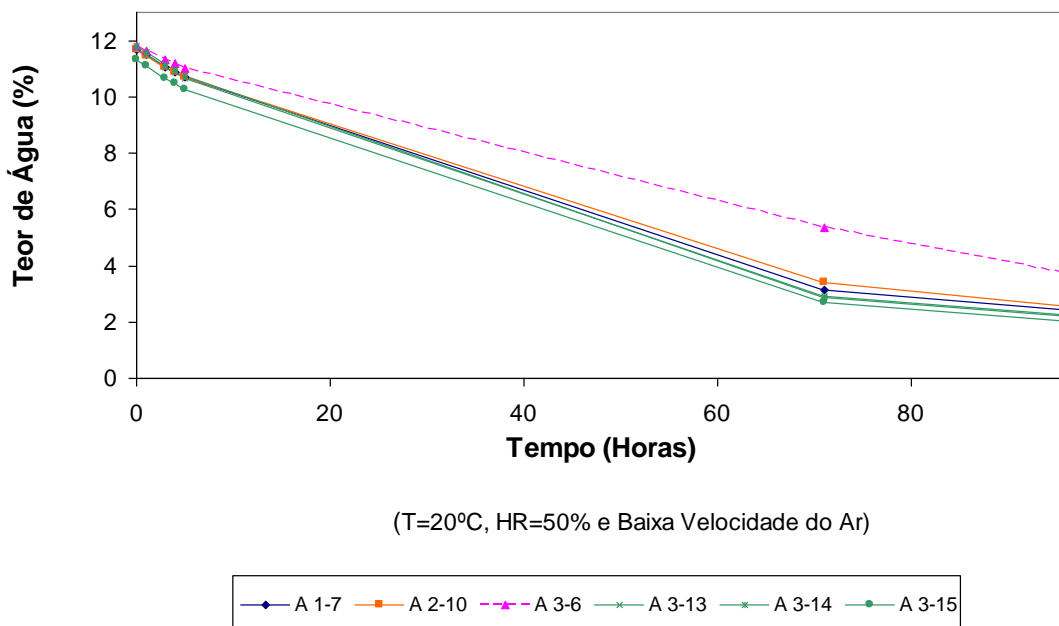


Figura 3.32 – Curvas de secagem dos seis provetes iniciais de argamassa de cal aérea sujeitos à escovagem superficial

Face a estes resultados, decidiu-se efectuar a escovagem superficial dos restantes provetes de pedra e argamassa. Como não se havia detectado qualquer diferença em relação aos dois tipos de escovagem, optou-se pela utilização da escova, que se julga ser o método mais suave, de modo a minimizar a alteração da superfície dos provetes.

De seguida, apresentam-se nas figuras 3.33 e 3.34 os resultados dos ensaios de secagem realizados nos restantes provetes de argamassa das séries 1, 2 e 3 e das séries 4, 5 e 6, respectivamente, após escovagem superficial.

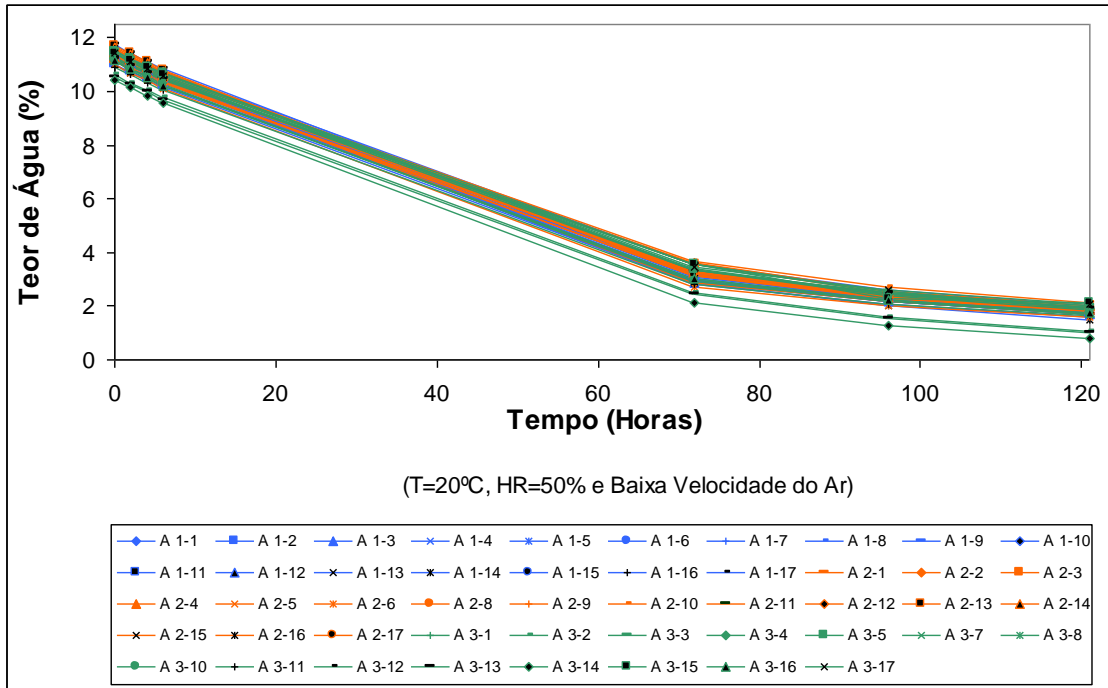


Figura 3.33 – Curvas de secagem dos provetes de argamassa de cal aérea pertencentes às séries 1, 2 e 3 (após escovagem)

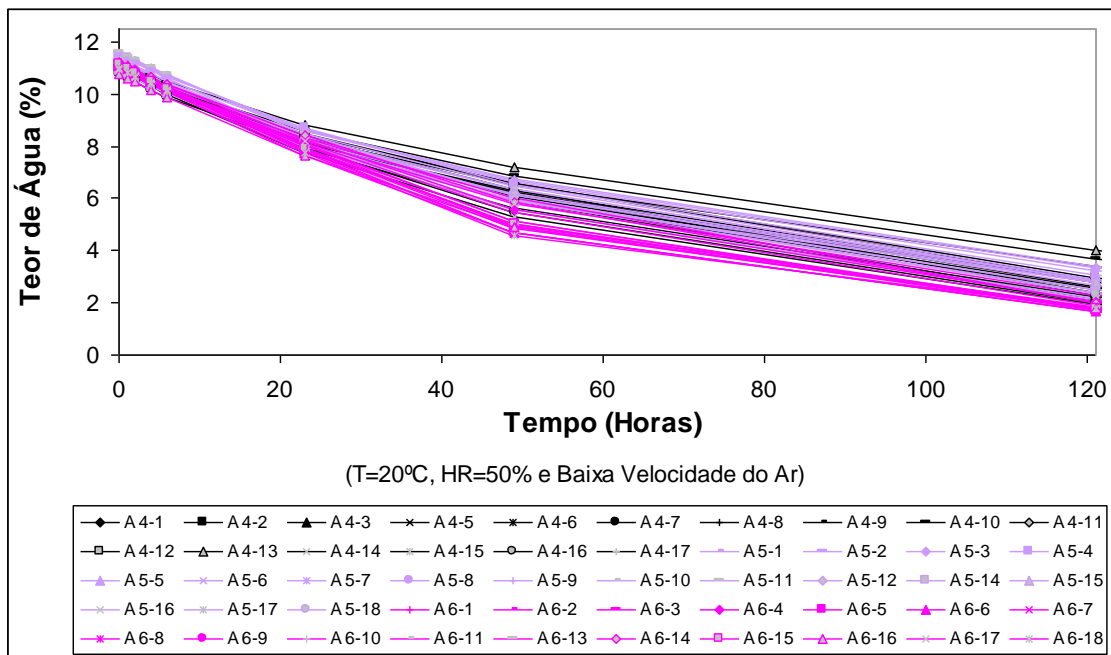


Figura 3.34 – Curvas de secagem dos provetes de argamassa de cal aérea pertencentes às séries 4,5 e 6 (após escovagem)

Como se vê na figura 3.33, as curvas de secagem dos provetes das séries 1, 2 e 3 deixaram de apresentar dispersão relevante, decidindo-se que estes provetes podiam ser utilizados nos subsequentes ensaios de secagem realizados com diferentes soluções. De forma diferente, os provetes das séries 4, 5 e 6 continuaram a apresentar diferenças significativas, como se vê na figura 3.34. Alguns provetes secavam de uma forma excessivamente lenta, quando comparados com os provetes das séries 1, 2 e 3. Uma causa provável é a ausência de água nestes provetes durante a escovagem, que foi feita após a sua saída da estufa ventilada. Os provetes das séries 1, 2 e 3 por terem sido escovados após o seu primeiro ensaio de secagem ainda continham alguma água no seu interior, o que provocou uma mais fácil escovagem. Decidiu-se pois que apenas em caso de necessidade (que não surgiu) os provetes com secagem distinta seriam utilizados em futuros ensaios. Esta eventual utilização só ocorreria após repetição da escovagem e reavaliação do comportamento à secagem com água.

Os resultados obtidos para os provetes de pedra de Malta apresentam-se na figura 3.35. Como se vê, a dispersão é pequena, tendo-se assim considerado que todos os provetes estavam aptos para futuros ensaios efectuados com diferentes tipos de solução.

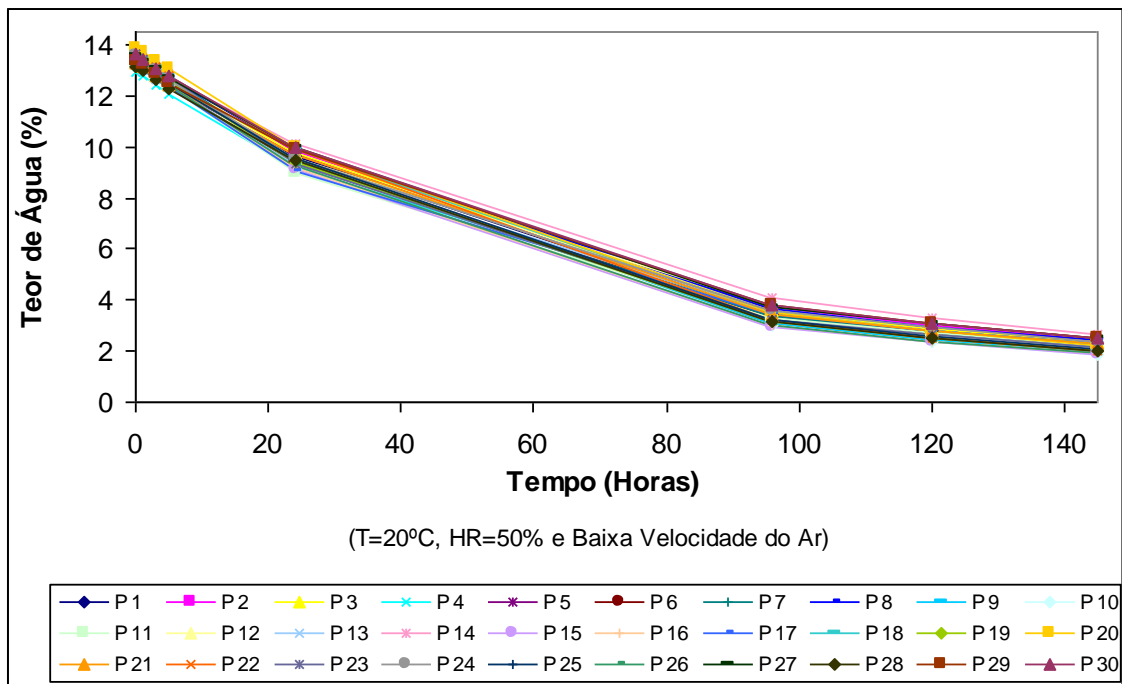


Figura 3.35 – Curvas de secagem dos provetes de pedra de Malta (após escovagem)

3.6 ENSAIOS DE COMPORTAMENTO COM CONCENTRAÇÃO DE MODIFICADORES DE 10^{-5} M

3.6.1 Capilaridade

Este ensaio foi realizado de acordo com o procedimento descrito na secção 3.4.1 e teve como objectivo avaliar e comparar o coeficiente de capilaridade correspondente à absorção das diferentes soluções a) a i) descritas em 3.1, para uma concentração dos modificadores de cristalização de 10^{-5} M.

Porque se desconhecia o efeito que uma concentração de 10^{-5} M de modificador iria provocar, o ensaio incidiu numa primeira fase (que acabou por ser a única, como se explicará) somente sobre a argamassa. Os provetes de pedra de Malta seriam utilizados apenas numa segunda fase, uma vez que o seu número era limitado.

Para as soluções que incluíam ácido cítrico ou fosfocítrico foi utilizado, nesta primeira fase, somente um provete, de modo a não desperdiçar os modificadores, dos quais se dispunha também de quantidades reduzidas. Decidiu-se também utilizar pequenas caixas individuais de acrílico (figura 3.36), em vez das habituais caixas de plástico (figura 3.37) que necessitam de uma grande quantidade de solução para serem atingidos os 5 mm de altura de líquido. As caixas individuais, cuja base inclui nervuras que sobrelevam os provetes, colocaram-se por sua vez dentro das caixas de plástico com tampa (figura 3.38).



Figura 3.36 – Caixa individual de acrílico

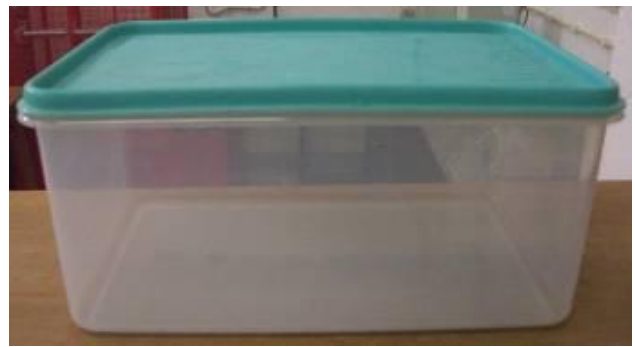


Figura 3.37 – Caixa de plástico



Figura 3.38 – Absorção capilar dos provetes

Na figura 3.39 e na tabela 3.5, apresentam-se os resultados médios deste ensaio de capilaridade. Os seus resultados individuais encontram-se no Anexo III.

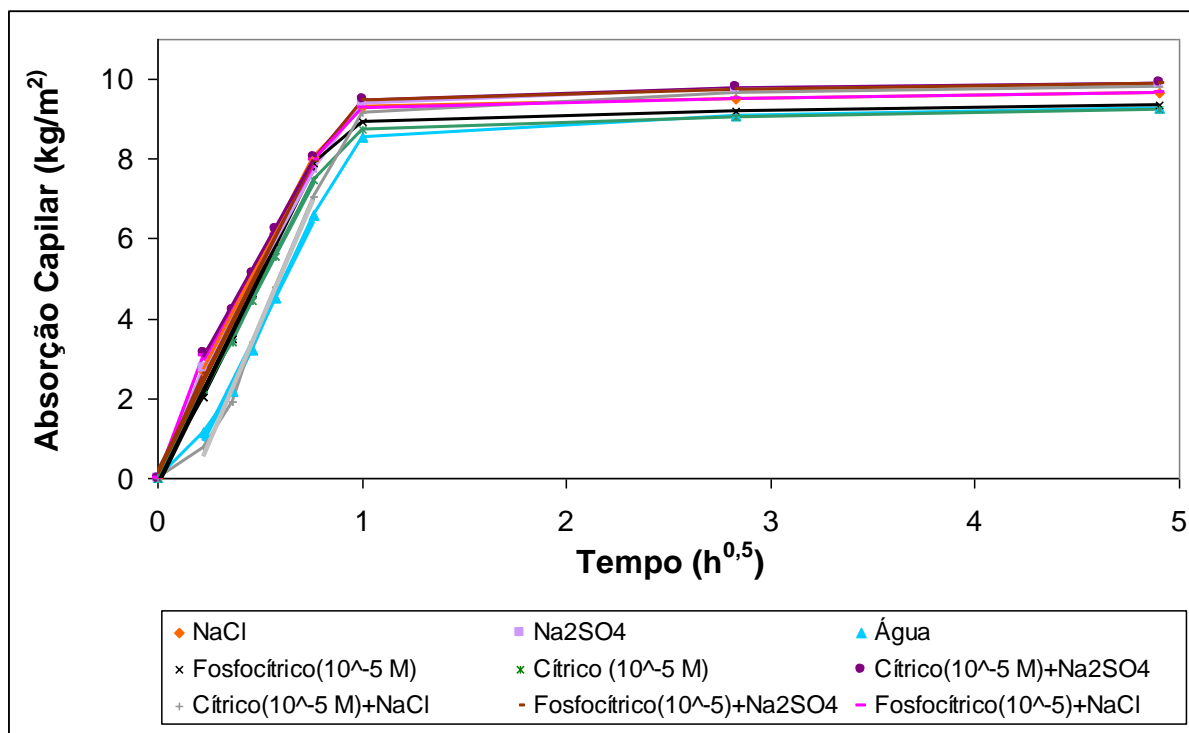


Figura 3.39 – Curvas de capilaridade médias para as várias soluções utilizadas em provetes de argamassa de cal aérea (Concentração de modificadores de 10^{-5} M)

Tabela 3.5 - Valores do coeficiente de capilaridade da argamassa de cal aérea para as diferentes soluções (concentração dos modificadores de 10^{-5} M)

Solução-base	Coeficiente de capilaridade* ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-0,5}$) e coeficiente de determinação R^{2**} para a argamassa de cal aérea		
	Sem modificador	Ácido cítrico (10^{-5}M)	Ácido fosfocítrico (10^{-5}M)
Água	10,2 ($R^2=0,9914$)	9,7 ($R^2=0,9991$)	10,4 ($R^2=0,9977$)
NaCl	9,9 ($R^2=0,9999$)	11,9 ($R^2=0,993$)	9,1 ($R^2=0,9962$)
Na ₂ SO ₄	9,2 ($R^2=0,9994$)	9,2 ($R^2=0,9973$)	10,3 ($R^2=0,9985$)

* valor médio obtido para os diferentes provetes

** relativo à regressão linear efectuada para determinar a inclinação do troço inicial da curva de absorção

Pela observação da tabela 3.5, pode concluir-se que, na ausência de modificador, a junção de cloreto de sódio e de sulfato de sódio à água diminui o coeficiente de absorção, sendo essa diminuição um pouco maior para o último sal.

Contudo, não são observados os mesmos efeitos quando esses sais são adicionados às soluções de ácido cítrico e ácido fosfocítrico. No caso deste último, a diminuição do coeficiente de absorção é maior no caso do cloreto de sódio; no caso da solução de ácido cítrico, existe também uma diminuição do coeficiente de absorção para o sulfato de sódio, mas para o cloreto de sódio surge um aumento.

Note-se, no entanto, também que: (i) o coeficiente de capilaridade apresenta em todos os casos valores da mesma ordem de grandeza, sendo pequenas em todos os casos as eventuais alterações induzidas pelos sais e pelos modificadores; (ii) para as soluções com modificador usou-se apenas um provete, pelo que é menos fiável extrair conclusões nestes casos, em que a dispersão não pode ser avaliada.

3.6.2 Secagem

Este ensaio, que foi realizado de acordo com o procedimento descrito na secção 3.4.2, teve como objectivo avaliar o comportamento à secagem da argamassa quando contaminada com diferentes soluções.

O ensaio foi realizado na sequência do ensaio de capilaridade descrito na secção anterior. Utilizou, portanto, os mesmos provetes e soluções, com a concentração de 10^{-5} M nos modificadores de cristalização.

Devido à presença de sal em alguns provetes, utilizaram-se caixas de Petri (sem tampa) por baixo desses provetes, para que as possíveis eflorescências caíssem no interior do recipiente (figura 3.42, por exemplo), podendo assim ser contabilizadas na massa total.

Seguidamente, apresentam-se os resultados médios obtidos para os diferentes provetes contaminados com o mesmo tipo de solução.

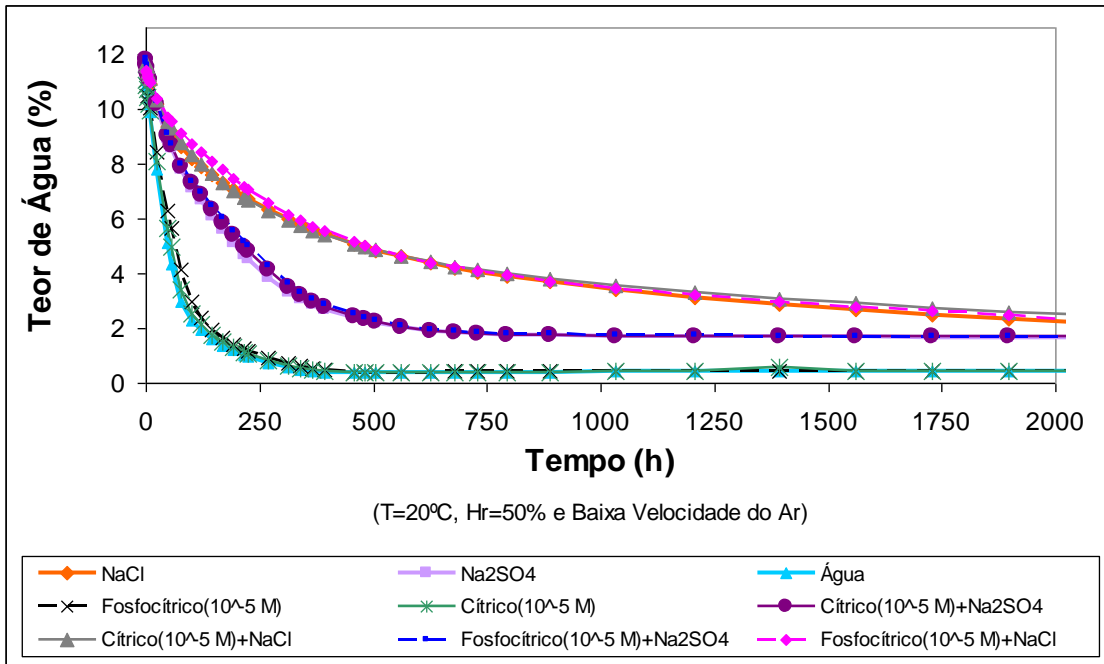


Figura 3.40 – Curvas médias de secagem da argamassa de cal aérea com diferentes soluções (Concentração de modificadores de 10^{-5} M)

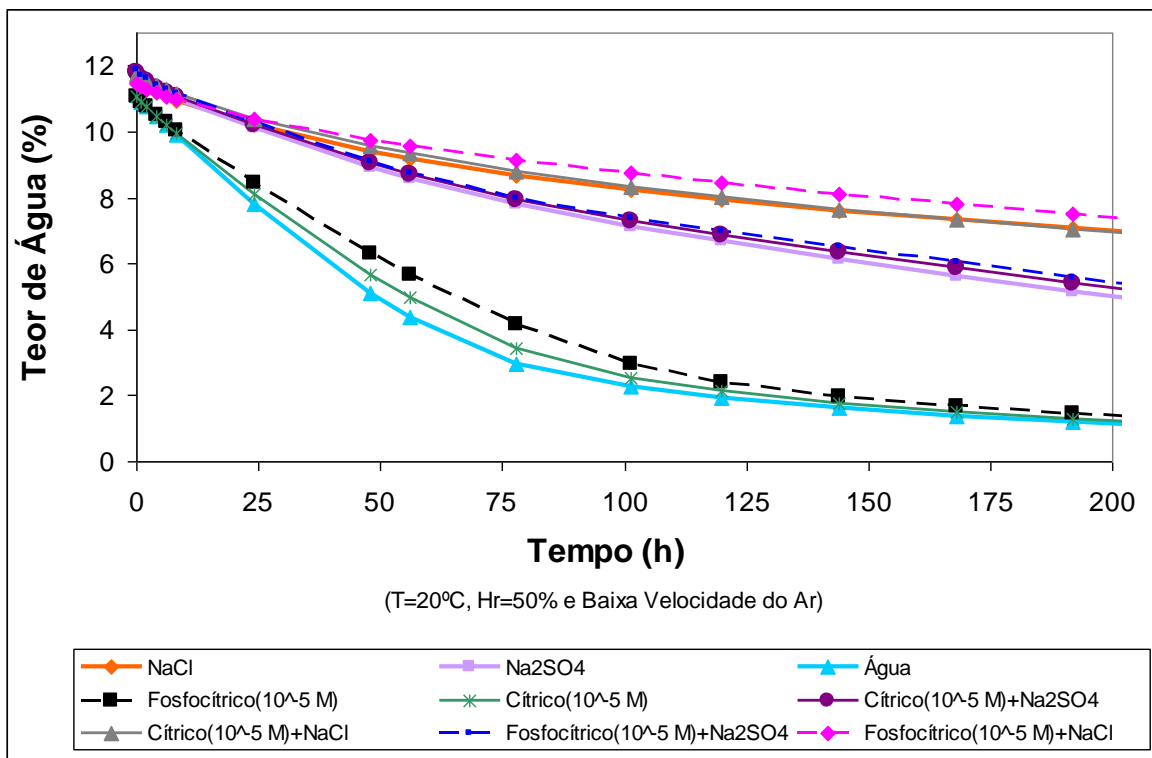


Figura 3.41 – Pormenor das curvas de secagem apresentadas na figura 3.40

As figuras 3.40 e 3.41 permitem observar que: (i) os provetes contaminados com sal têm uma secagem mais morosa do que os que não contêm sal; (ii) os provetes contaminados com cloreto de sódio têm uma secagem muito mais lenta do que os provetes contaminados com sulfato de sódio; (iii) as eventuais alterações induzidas pelos modificadores não são

mensuráveis; a figura 3.41 sugere que o ácido fosfocítrico poderá atrasar muito ligeiramente a secagem numa fase inicial, tanto no caso da água como no das soluções salinas, mas as curvas acabam por se tornar coincidentes com as de referência; para o ácido cítrico o andamento é, na prática, idêntico ao dos provetes de referência.

A mais lenta secagem dos provetes contaminados com sal, e do cloreto de sódio em relação ao sulfato de sódio, está de acordo com o referido na bibliografia (Gonçalves *et al.* 2007b ou Lubelli e van Hees 2007, por exemplo). Isto ocorre porque a presença de solutos não voláteis (sais, no presente caso) diminui a pressão de vapor da solução em que se encontram e consequentemente a sua HR_{eq} torna-se mais baixa. Isto leva a que o gradiente de HR para o transporte de vapor entre a superfície do material e o ambiente se torne também mais baixo, provocando assim uma secagem mais lenta (Hall e Hoff 2002). Outra causa adicional poderá ser a redução da superfície específica de evaporação, causada possivelmente pela deposição de cristais salinos (Gonçalves *et al.* 2007b; Huinink e Pel 2003).

A presença de sais solúveis num material poroso tende assim a atrasar a sua secagem, embora haja alguns autores que observaram situações em que a secagem é, inversamente, acelerada pelos sais (Rodríguez-Navarro *et al.* 2002; Lubelli e van Hees 2007). Estes autores propõem a seguinte explicação: no caso da cristalização dos sais provocar o aparecimento de uma crosta salina (à superfície) ou obstruir alguns poros do material, tal irá atrasar a secagem; porém, no caso de se formarem eflorescências soltas (aciculares ou tipo “algodão”, por exemplo), estas irão aumentar a superfície de evaporação e, consequentemente, a secagem. Este caso não se verificou, no entanto, nos presentes ensaios embora tenham ocorrido eflorescências soltas, tipo “algodão” no caso do sulfato de sódio (figura 3.42).

Pode concluir-se que a concentração de $10^{-5}M$ de ácido cítrico e de ácido fosfocítrico não tem influência na secagem da argamassa de cal aérea. Isto não está de acordo com os resultados de Marrocchi *et al.* (2006a, b, c). Uma diferença entre os presentes e os resultados destas autoras é o material utilizado. De facto, os ensaios realizados no âmbito desta dissertação utilizaram uma argamassa de cal, enquanto os destas autoras foram realizados sobre um tijolo e um tufo. E, de acordo com Marrocchi *et al.* (2006c, d) ou Lubelli e van Hees (2007), os modificadores podem ter efeito e eficácia distintos para diferentes materiais. Estes últimos autores afirmam mesmo que o efeito de um modificador de cristalização pode depender fortemente do tipo de substrato em que é aplicado.

3.6.3 Avaliação das alterações físicas dos provetes

Nas figuras 3.42 e 3.43 mostra-se o estado de dois provetes durante o decorrer do ensaio de secagem. Como se observa, há diferenças significativas entre o provete contaminado com cloreto de sódio e o provete contaminado com sulfato de sódio. Para o caso do cloreto, ocorreu a formação de uma crosta salina, bem aderente e dura. Para o caso do sulfato, formaram-se eflorescências tipo “algodão” facilmente removíveis com um simples sopro e muito mais exuberantes. Visualizou-se, aparentemente, a formação de menos eflorescências

nos provetes contaminados com cloreto de sódio do que nos provetes contaminados com sulfato de sódio, ao contrário do que é habitualmente referido na literatura (Gonçalves 2007, por exemplo). Contudo, note-se que esta comparação não foi rigorosa, uma vez que a massa das eflorescências não foi quantificada, o que é tornado mais crítico por a tipologia das eflorescências ser diferente entre sais.

Contudo, não houve uma diferença significativa para o mesmo sal, entre provetes tratados e não tratados com os modificadores (figuras 3.44 e 3.45). Tal conclusão não está de acordo com o que seria esperado de um modificador, nem com os estudos realizados por Marrocchi *et al.* (2006a, b, c) ou Cassar *et al.* (2008). A observação visual dos provetes, sem remoção das eflorescências, não revelou danos no material, quer nos provetes tratados com modificador quer nos provetes não tratados.

Os presentes resultados referem-se apenas a um ciclo de secagem, enquanto os de Cassar *et al.* (2008) (efectuados sobre dois modificadores que não são totalmente identificados pelas autoras mas cujas famílias correspondem às dos ácidos cítrico e fosfocítrico) referem-se a testes de cristalização (número de ciclos não definidos pelos autores). Os de Marrocchi *et al.* (2006a, b, c), por seu lado, não incluíram ciclos, mas sim absorção capilar em contínuo pela base dos provetes (prismas) e evaporação simultânea pelas faces. Mas, tanto Marrocchi *et al.* (2006a, b, c) como Cassar *et al.* (2008) observaram que a quantidade de eflorescências de sulfato de sódio aumentava e a degradação do material se reduzia quando os provetes de tufo, de tijolo e de pedra de Malta eram tratados com os modificadores (com concentrações de 10^{-6} M e 10^{-5} M e de 1ppm e 10ppm, respectivamente). As primeiras autoras concluíram ainda que os ácidos cítrico e fosfocítrico revelavam a mesma eficácia para o cloreto de sódio, embora neste caso somente no tufo.



Figura 3.42 - Pormenor de um provete contaminado com Na_2SO_4 durante o ensaio de secagem

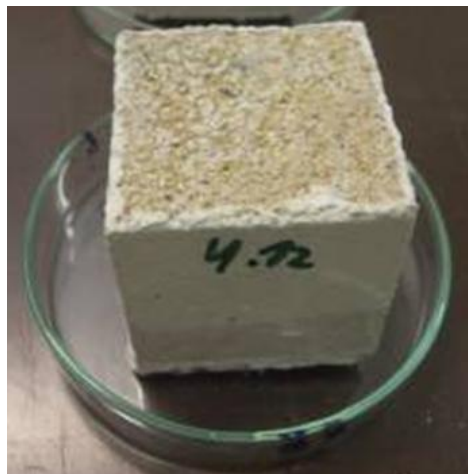


Figura 3.43- Pormenor de um provete contaminado NaCl durante o ensaio de secagem

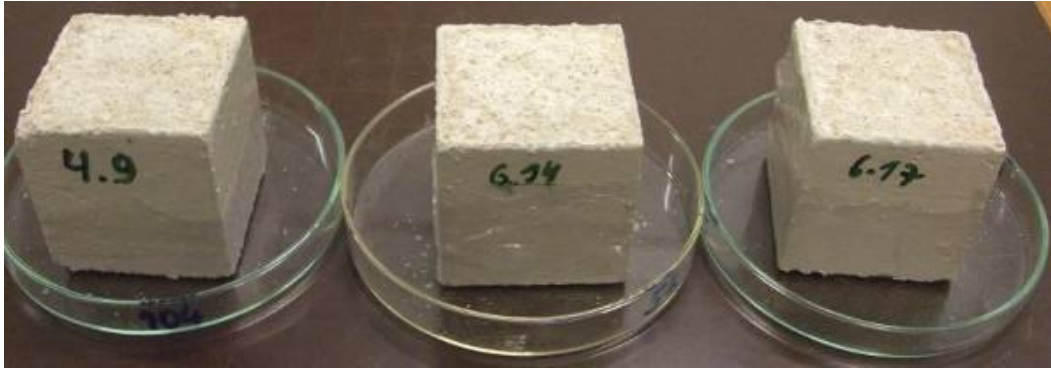


Figura 3.44 – Comparação entre um provete de argamassa contaminado somente com NaCl (à esquerda), com NaCl+Ácido Cítrico (ao meio) e com NaCl+Ácido Fosfocítrico (à direita), no final do ensaio de secagem



Figura 3.45 - Comparação entre um provete de argamassa contaminado somente com Na_2SO_4 (à esquerda), com Na_2SO_4 +Ácido Cítrico (ao meio) e com Na_2SO_4 +Ácido Fosfocítrico (à direita), no final do ensaio de secagem

3.6.4 Evaporação em superfícies livres das soluções

Face aos resultados obtidos no ensaio de secagem, decidiu-se avaliar a taxa de evaporação das soluções em superfície livre (figura 3.46).

Efectuou-se um ensaio preliminar, que teve o objectivo de verificar se a velocidade do ar na sala condicionada ($T=20^\circ\text{C}$ e $\text{HR}=50\%$) seria relevante na taxa de evaporação. Se isto acontecesse, a altura da parede dos recipientes, por constituir um obstáculo à circulação de ar, estaria a condicionar a quantidade de líquido evaporado por unidade de tempo em cada recipiente.

Cada solução foi vertida em duas caixas de Petrie sem tampa e com dimensões semelhantes (profundidade de 1 cm), utilizando-se uma altura de líquido de 0,5cm numa e de 0,8cm (altura possível para que não ocorressem derrames de líquido durante as pesagens) na outra. Foram realizadas pesagens periodicamente, numa balança com resolução de 0.0001g (figura 3.47).

Optou-se pela utilização desta balança porque permite a entrada lateral do recipiente, o que facilita o processo, especialmente quando os recipientes estão muito cheios de líquido.

Concluiu-se que a taxa de evaporação das soluções variava para as duas alturas de líquido (valores apresentados no Anexo IV). As taxas de evaporação apresentavam-se tendencialmente menores para a maior altura de parede. Isto significa que a altura da parede e, portanto, a velocidade do ar existente na sala condicionada influenciava os resultados.

Uma vez que a altura da parede influenciava a secagem das soluções, apenas seria possível avaliar as taxas de evaporação, em termos comparativos, se se utilizasse uma altura de líquido igual em todos os recipientes. Desta forma, a velocidade do ar existente na sala condicionada influenciava igualmente todas as soluções e os resultados seriam comparáveis. Efectuou-se assim um segundo ensaio. Cada solução foi vertida numa caixa de Petrie sem tampa até ser atingida uma altura de 0,6 cm.

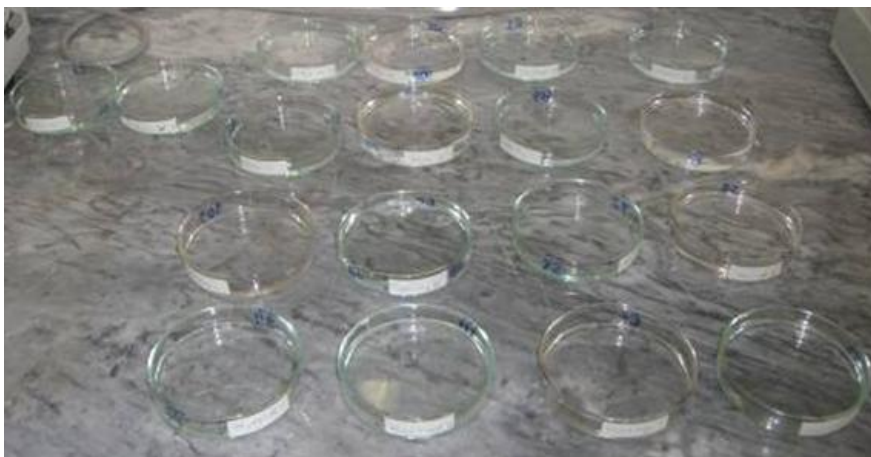


Figura 3.46 – Ensaio de evaporação



Figura 3.47 – Balança com resolução de 0.0001g

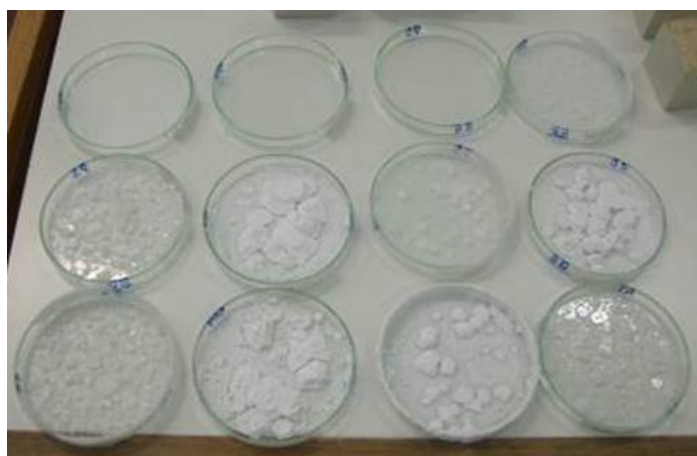


Figura 3.48 – Aspecto final de algumas soluções após o ensaio de evaporação

Os resultados obtidos apresentam-se na figura 3.49, onde se pode observar que a água apresenta a maior taxa de evaporação. Esta é, no entanto, praticamente idêntica à do ácido cítrico e do ácido fosfocítrico, resultado que indica que os modificadores não devem alterar significativamente a taxa de evaporação.

No caso das soluções salinas, as diferenças decorrentes da presença dos modificadores são um pouco maiores. O ácido cítrico diminui a taxa de evaporação para o NaCl, mas aumenta-a para o Na₂SO₄. O ácido fosfocítrico diminui um pouco a taxa de evaporação para o NaCl e aumenta-a um pouco para o Na₂SO₄. Assim, a tendência será a seguinte:

- Os modificadores tendem a diminuir a taxa de evaporação no caso do NaCl e a aumentá-la no caso do Na₂SO₄.
- O ácido cítrico induz maior alteração da taxa de evaporação das soluções salinas do que o ácido fosfocítrico.

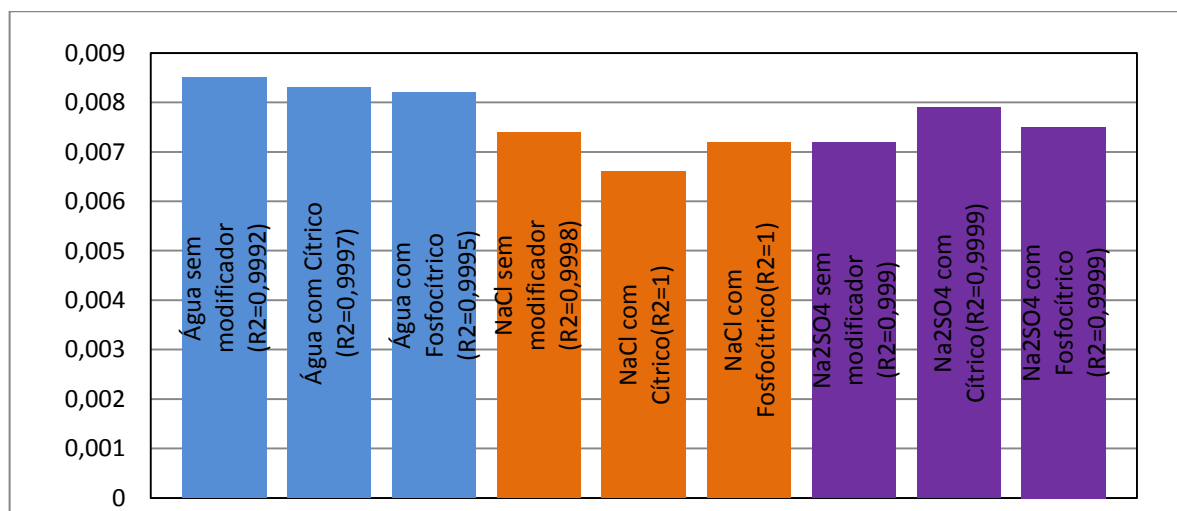


Figura 3.49 - Taxas de evaporação (g/mm².h) de superfícies livres das soluções para uma concentração dos modificadores de cristalização de 10⁻⁵M com indicação do valor do coeficiente de determinação R²

3.7 ENSAIOS DE COMPORTAMENTO COM CONCENTRAÇÃO DE MODIFICADORES DE 10^{-4} M

3.7.1 Alteração da concentração dos modificadores de cristalização

Uma vez que com a concentração de 10^{-5} M não se observou qualquer influência significativa dos modificadores na secagem da argamassa, decidiu-se aumentar esta concentração para 10^{-4} M. Este valor está também dentro do intervalo em que Marrocchi *et al.* (2006a, b, c, d) observaram que havia influência dos modificadores na secagem do tijolo cerâmico, do tufo e da pedra de Noto. Decidiu-se também incluir já a pedra de Malta, uma vez que, como referido por Marrocchi *et al.* (2006c, d) ou Lubelli e van Hees (2007), os modificadores poderão dar resultados distintos, não só para diferentes sais, como também para diferentes materiais. Tendo a pedra de Malta sido a usada por Cassar *et al.* (2008) com ácidos pertencentes à mesma família dos ácidos cítrico e fosfocítrico, seria pois de esperar a obtenção de resultados mensuráveis. Ao contrário do que havia sido feito no ensaio de secagem anterior, usaram-se agora três provetes de cada tipo, de modo a permitir uma mais consistente análise dos resultados. Efectuaram-se ensaios de absorção capilar e, em sequência, ensaios de secagem.

3.7.2 Capilaridade

O método de ensaio utilizado no ensaio de absorção capilar que aqui se descreve (figura 3.50), e que precedeu o ensaio de secagem, é, tal como no caso anterior, o descrito na secção 3.4.1.

As soluções utilizadas foram as indicadas na secção 3.1, para a concentração dos modificadores de cristalização de 10^{-4} M. Para cada solução foram ensaiados três provetes de argamassa de cal aérea e três provetes de pedra de Malta. Para possibilitar a utilização deste maior número de provetes, optou-se por não incluir a solução f) de sulfato de sódio (10%) + ácido fosfocítrico (10^{-4} M), por escassez desse ácido, que não era suficiente para todos os ensaios a realizar com esta concentração mais elevada.



Figura 3.50 – Absorção capilar de alguns provetes

Os resultados obtidos apresentam-se nas figuras 3.51 e 3.52 e na tabela 3.6 e são referentes aos valores médios obtidos para os três provetes. Os resultados individuais encontram-se no Anexo III e mostram que os coeficientes de absorção na argamassa de cal aérea são muito idênticos de provete para provete contaminado com a mesma solução. Apenas, para a pedra

de Malta, um dos valores do ensaio com NaCl difere um pouco dos restantes, não comprometendo no entanto a coerência global.

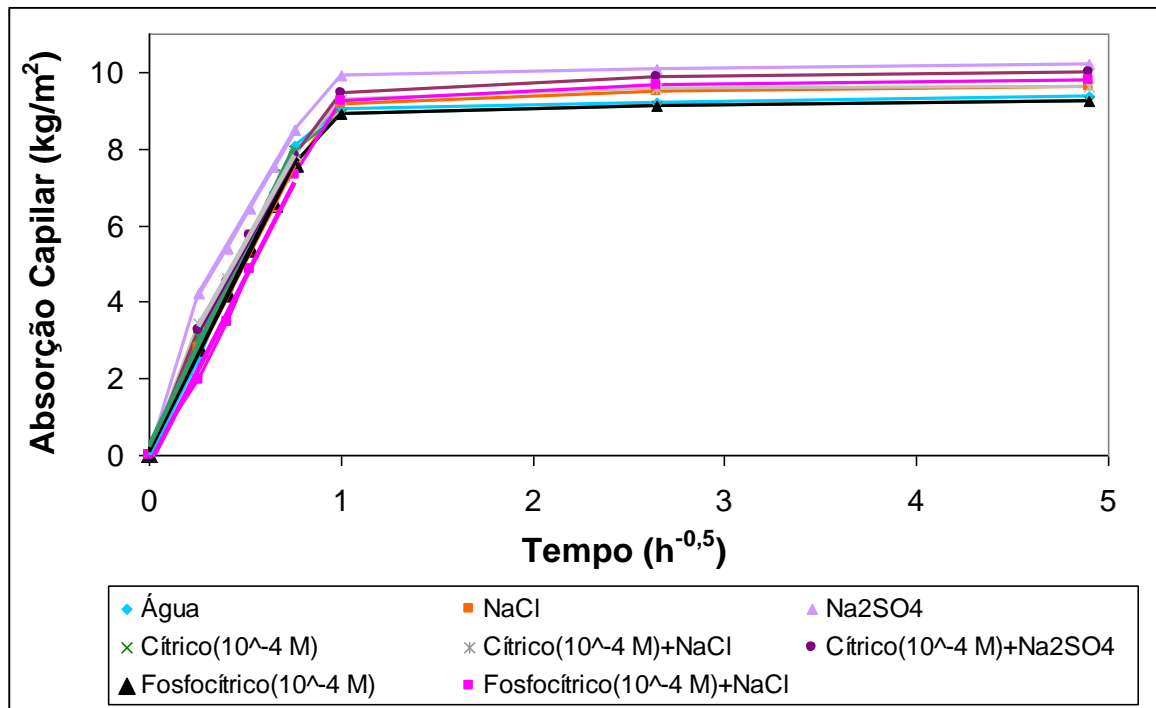


Figura 3.51 – Curvas de capilaridade da argamassa de cal aérea para as várias soluções

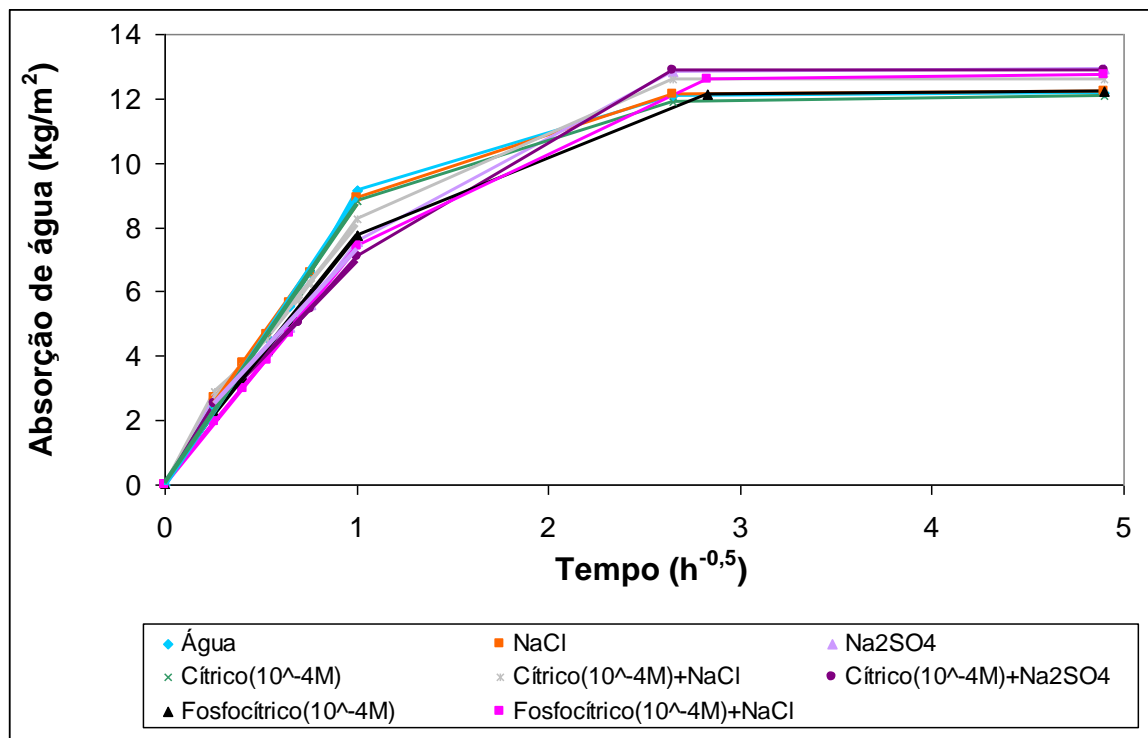


Figura 3.52 - Curvas de capilaridade da pedra de Malta com várias soluções

Tabela 3.6 - Valores do coeficiente de capilaridade da argamassa de cal aérea e da pedra de Malta para as diferentes soluções (concentração dos modificadores de 10^{-4}M)

Material	Solução-base	Coeficiente de capilaridade* ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-0,5}$) e coeficiente de determinação R^{2**}		
		Sem modificador	Cítrico (10^{-4}M)	Fosfocítrico (10^{-4}M)
Argamassa de cal aérea	Água	10,7 ($R^2=0,9987$)	10,3 ($R^2=0,9975$)	10,0 ($R^2=0,9993$)
	NaCl	9,8 ($R^2=0,9989$)	8,9 ($R^2=0,9985$)	9,7 ($R^2=0,9918$)
	Na ₂ SO ₄	8,6 ($R^2=0,9993$)	9,1 ($R^2=0,9995$)	- -
Pedra de Malta	Água	9,0 ($R^2=0,9968$)	8,7 ($R^2=0,9985$)	7,5 ($R^2=0,9999$)
	NaCl	8,3 ($R^2=0,9947$)	7,3 ($R^2=0,9932$)	7,4 ($R^2=0,9997$)
	Na ₂ SO ₄	6,5 ($R^2=0,9908$)	6,2 ($R^2=0,9968$)	- -

* valor médio obtido para os diferentes provetes

** relativo à regressão linear efectuada para determinar a inclinação do troço inicial da curva de absorção

Como se vê, os resultados obtidos neste ensaio são da mesma ordem de grandeza dos apresentados na secção 3.6.1 (tabela 3.5) e relativamente semelhantes entre si. A única diferença mais significativa refere-se ao caso do ácido cítrico com NaCl que, neste caso (tabela 3.6) é um pouco mais baixo do que o resultado anterior da tabela 3.5. Devido à utilização sistemática neste caso de três provetes para cada condição, é agora possível efectuar uma mais sólida análise de resultados no sentido de interpretar as diferenças observadas.

Comparação entre a argamassa e a pedra

A argamassa apresenta em todos os casos um coeficiente de absorção superior ao da pedra. A pedra de Malta atinge um teor de saturação capilar um pouco mais alto do que a argamassa, o que é consistente com a maior porosidade da pedra (Tabela 3.3) que leva, conseqüentemente, a uma maior quantidade de solução absorvida.

Discussão da influência do sal

A água apresenta o maior coeficiente de absorção de todas as soluções utilizadas. A junção de uma solução salina diminui, em todos os casos, o coeficiente de absorção. Essa diminuição é mais significativa para o sulfato do que para o cloreto de sódio, excepto no caso da argamassa com ácido cítrico, em que a diminuição é semelhante para os dois sais. A comparação do efeito dos dois sais não é possível para o ácido fosfocítrico, uma vez que neste caso se usou apenas cloreto de sódio.

Discussão da influência dos modificadores de cristalização

Verifica-se que, de uma forma geral, há um ligeiro abaixamento do coeficiente de absorção dos dois materiais devido à adição dos modificadores. Exceptua-se o caso da argamassa com sulfato de sódio, em que há um ligeiro aumento para o ácido cítrico (o efeito do ácido fosfocítrico não pode ser avaliado pois este modificador não foi testado com sulfato de sódio). Estas variações não são, no entanto, suficientemente grandes para se considerarem inequívocas. Lubelli e van Hees (2007) não observaram também diferenças significativas. Os modificadores testados nos seus trabalhos (ferrocianeto de sódio e DTPMP – “diethylenetriaminepentakis methylphosphonic acid”) não afectavam de todo os coeficientes de absorção das soluções.

3.7.3 Secagem (modificadores aplicados por absorção capilar)

Este ensaio foi realizado na sequência do ensaio de absorção apresentado na secção anterior e utilizando, portanto, os mesmos provetes e soluções. O método é o descrito na secção 3.4.2.

Os resultados obtidos apresentam-se nas figuras 3.53 a 3.55. A primeira corresponde às curvas de secagem da argamassa de cal aérea, a segunda às da pedra de Malta e na terceira comparam-se os dois materiais. Os resultados são apresentados com o teor de solução (em percentagem ponderal da massa seca dos provetes) nas ordenadas e o tempo (em horas) nas abcissas.

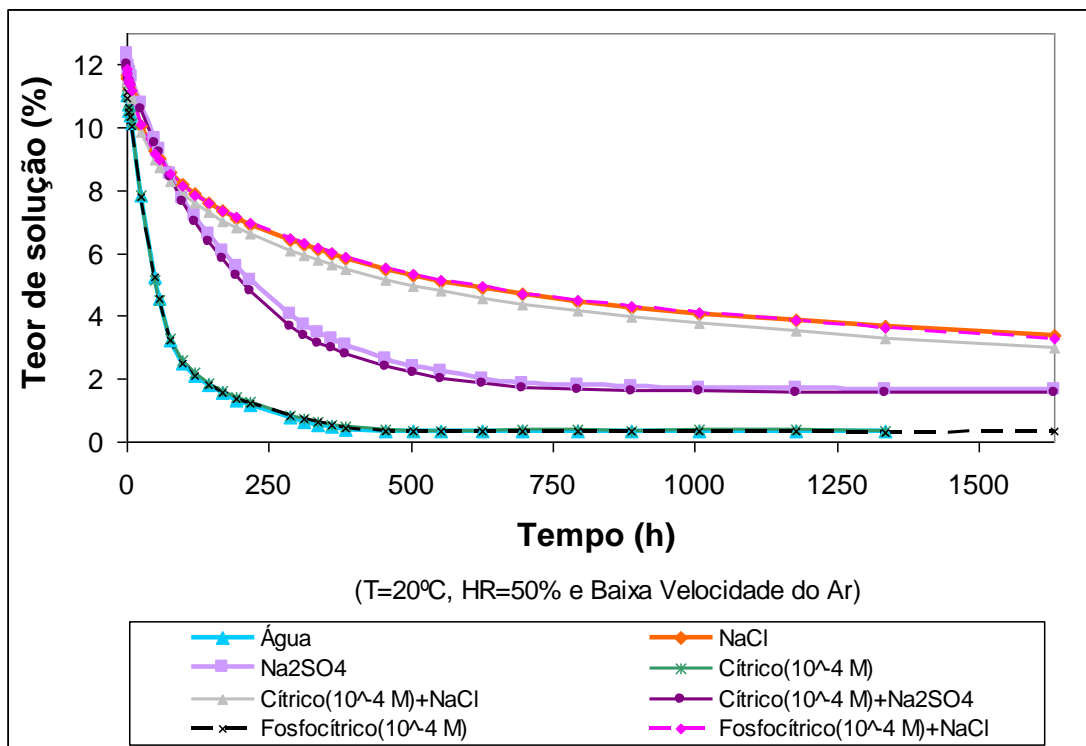


Figura 3.53 – Curvas médias de secagem da argamassa de cal aérea com diferentes soluções (Concentração de modificadores de 10⁻⁴M)

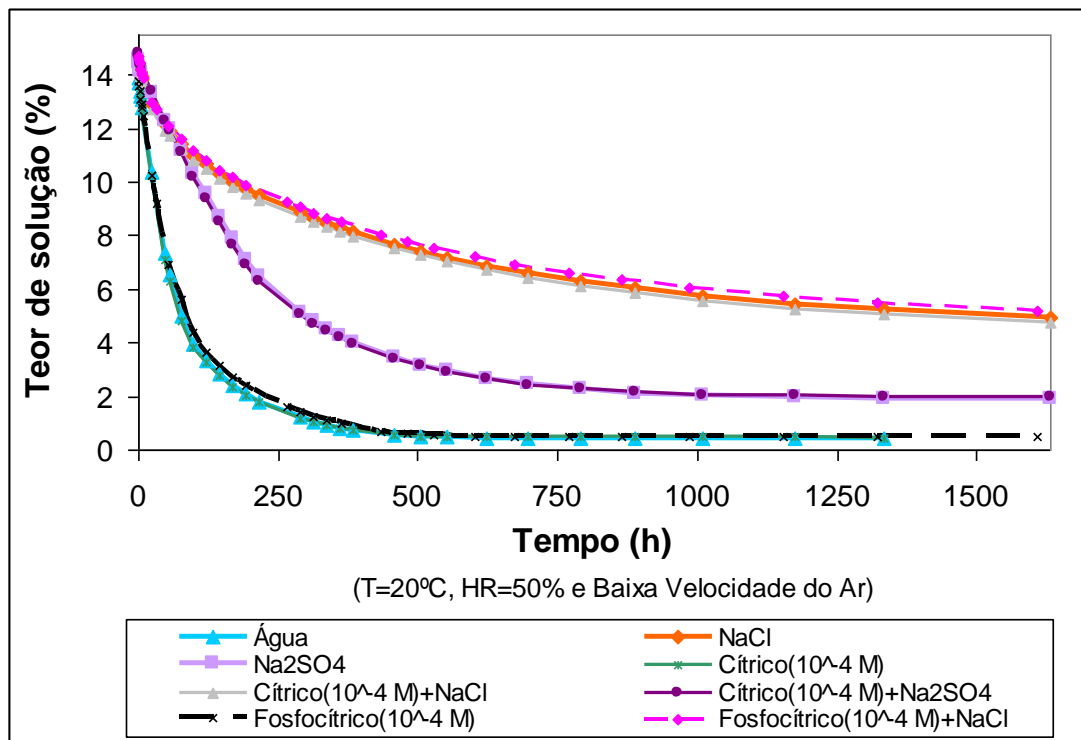


Figura 3.54 - Curvas médias de secagem da pedra de Malta com diferentes soluções (Concentração de modificadores de 10⁻⁴ M)

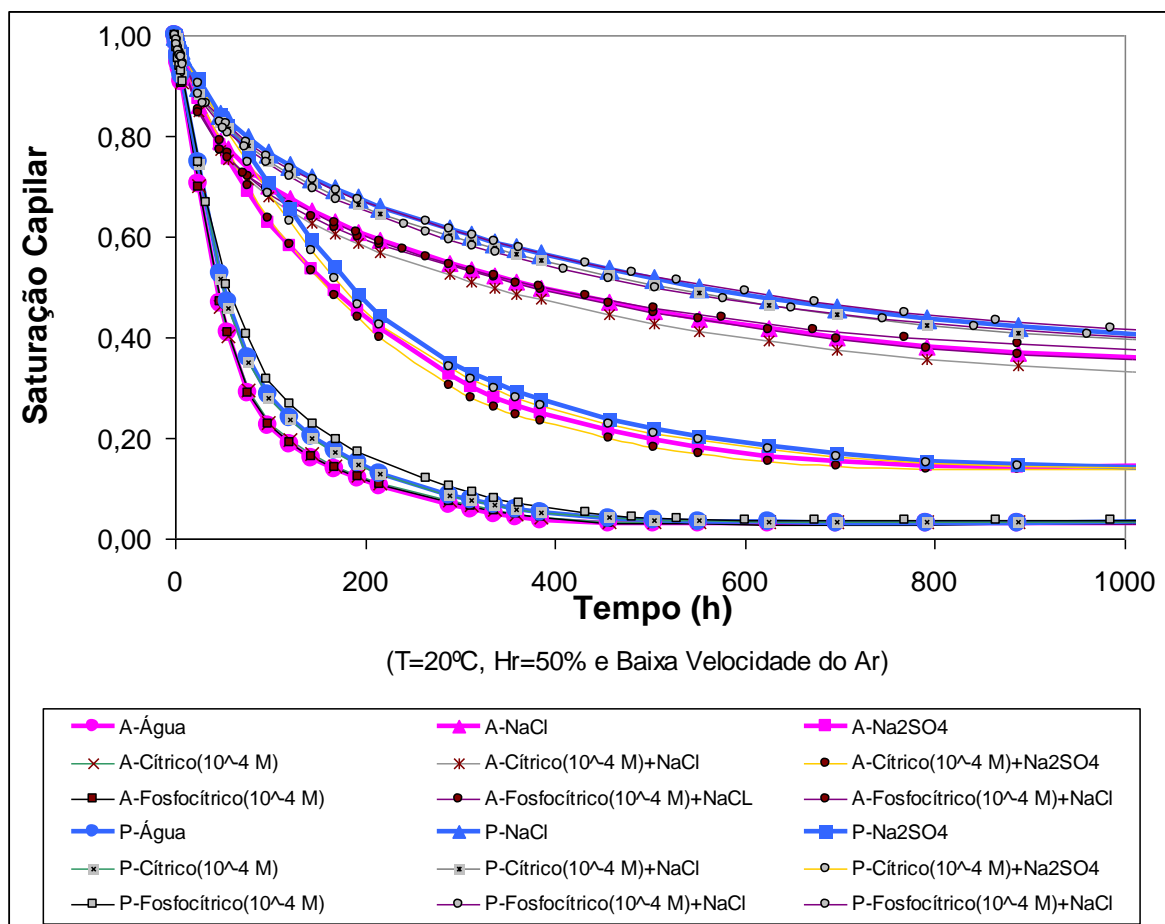


Figura 3.55 – Comparação das curvas de secagem da argamassa (A) e da pedra (P)

Como se vê nas figuras 3.53 e 3.54, o cloreto de sódio seca de uma forma muito mais lenta do que o sulfato de sódio. De acordo com Hall e Hoff (2002), tal diferença, será em parte, devida à mais baixa HR de equilíbrio das soluções saturadas de cloreto de sódio (estimada em 75,6%, para uma temperatura de 20°C, tal como referido por Gonçalves 2007, citando Steiger 2006) em relação às de sulfato de sódio (estimada em 95,6%, para uma temperatura de 20°C, tal como referido por Linow *et al.* 2006).

Pode ainda visualizar-se que, também para esta maior concentração, os modificadores de cristalização não induzem diferenças significativas na secagem dos dois materiais.

Quanto aos dois materiais, a figura 3.55 mostra que o andamento das curvas de secagem é semelhante para a argamassa de cal aérea e para a pedra de Malta. A única diferença verifica-se na secagem das soluções contaminadas com cloreto de sódio (NaCl), em que a pedra seca de uma forma ligeiramente mais lenta do que a argamassa. Não se sabe, contudo, se esta pequena diferença terá algum significado.

3.7.4 Avaliação das alterações físicas dos provetes (modificadores aplicados por absorção capilar)

Tal como descrito na secção 3.6.3, acerca das diferentes eflorescências formadas nos provetes de argamassa de cal aérea contaminados com cloreto e sulfato de sódio, verifica-se que também neste caso ocorre, tanto para a argamassa como para a pedra, a formação de uma crosta aderente e dura de cloreto de sódio e eflorescências tipo “algodão” de sulfato de sódio (figuras 3.56 a 3.59). Também ocorreram, aparentemente, menos eflorescências nos provetes contaminados com cloreto de sódio do que nos provetes contaminados com sulfato de sódio.

Através da análise das figuras 3.56 a 3.59 pode também reparar-se que, quer a formação de eflorescências, quer a degradação visível nos provetes (sem remoção das eflorescências), continuam a não diferir entre provetes tratados com modificadores de cristalização e provetes não-tratados, apesar da concentração dos modificadores ter aumentado de 10^{-5} M para 10^{-4} M. Tais conclusões não estão de acordo, novamente, com os estudos de Marrocchi *et al.* (2006a, b, c, d) e Cassar *et al.* (2008).

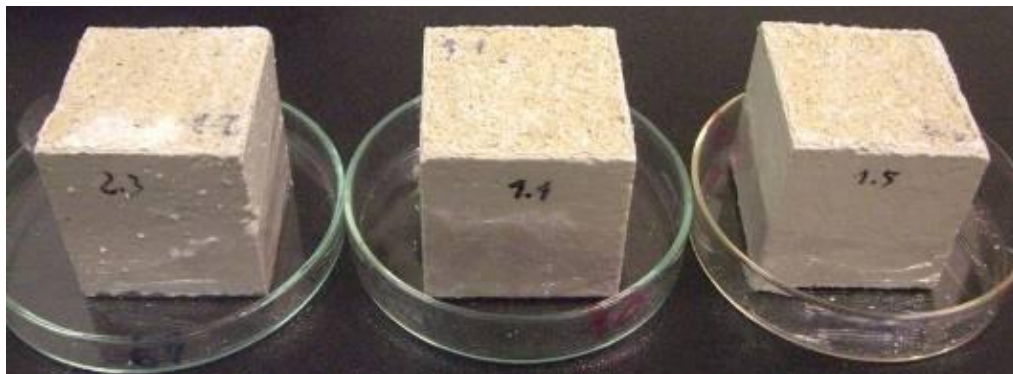


Figura 3.56 – Comparação entre um provete de argamassa contaminado somente com NaCl (à esquerda), com NaCl+Ácido Cítrico (ao meio) e com NaCl+Ácido Fosfocítrico (à direita), no final do ensaio de secagem



Figura 3.57 - Comparação entre um provete de argamassa contaminado somente com Na_2SO_4 (à esquerda) e com Na_2SO_4 +Ácido Cítrico (à direita), no final do ensaio de secagem

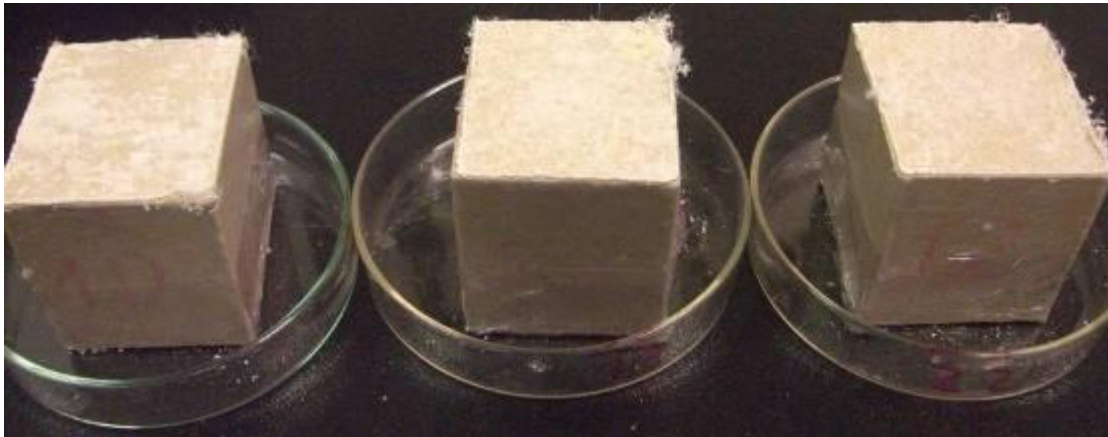


Figura 3.58 - Comparação entre um provete de pedra de Malta contaminado somente com NaCl (à esquerda), com NaCl +Ácido Cítrico (ao meio) e com NaCl +Ácido Fosfocítrico (à direita), no final do ensaio de secagem



Figura 3.59 - Comparação entre um provete de pedra de Malta contaminado somente com Na_2SO_4 (à esquerda) e com Na_2SO_4 +Ácido Cítrico (à direita), no final do ensaio de secagem

3.7.5 Secagem (modificadores aplicados por pulverização)

A absorção capilar de modificadores previamente misturados com água ou soluções salinas é certamente a primeira alternativa a analisar num trabalho de natureza laboratorial. No entanto, este modo de aplicação dos modificadores não reproduz a realidade. *In situ*, as paredes já se encontram contaminadas com sais, sendo o modificador aplicado posteriormente, por pincel ou pulverização. Assim, face aos resultados obtidos nos ensaios anteriores de secagem, que são praticamente nulos em relação ao efeito dos modificadores (o que não está de acordo com os trabalhos prévios de Marrocchi *et al.* 2006a, b, c, d ou Cassar *et al.* 2008), decidiu-se testar um modo de aplicação que, embora menos exacto e reprodutível, está mais próximo das condições reais de aplicação. Marrocchi *et al.* (2006d) ou Lubelli e van Hees (2007) afirmam mesmo que, em alguns casos, a eficácia de um modificador de cristalização pode depender do seu modo de aplicação.

Testou-se em primeiro lugar a aplicação dos modificadores com pincel e por pulverização na argamassa de cal aérea previamente contaminada com sal. A aplicação a pincel é provavelmente mais viável na realidade, por ser mais simples e precisa (menos riscos de espalhar os produtos no ar ou sobre materiais adjacentes). No entanto, quando se começou a aplicar o modificador a pincel, verificou-se que algum material era removido superficialmente. Optou-se então, neste trabalho de natureza preliminar, pela aplicação por pulverização, processo bastante menos abrasivo.

O ensaio de secagem que se seguiu teve o objectivo de avaliar se a aplicação dos modificadores de cristalização utilizados (ácido cítrico e ácido fosfocítrico) por pulverização resultava em alguma influência destes produtos na secagem da argamassa de cal aérea e da pedra de Malta. Foram ensaiados três provetes de cada material para cada tipo de solução. Utilizou-se a concentração mais elevada (10^{-4} M) dos modificadores.

Contaminação dos provetes:

Os provetes foram a secar numa estufa a 60°C durante 72h. De seguida, foram deixados a arrefecer no interior de um exsiccador (durante 3h aproximadamente) e, posteriormente, registou-se a sua massa seca.

Fez-se a contaminação dos provetes com soluções salinas de cloreto de sódio e sulfato de sódio a 10% por absorção capilar, seguindo uma metodologia semelhante à descrita na secção 3.4.1.

Passadas 24 horas, foi registada a massa dos provetes, aplicada uma camada dupla de folha de polietileno na sua base e a pesagem repetida de forma a determinar a massa da película.

Depois, colocaram-se os provetes no interior de uma câmara climática com uma temperatura de 70°C e uma HR de 10%, de modo a induzir uma secagem rápida e a consequente cristalização do cloreto de sódio e do sulfato de sódio, quanto possível, no interior dos provetes. Passados dez dias, aproximadamente, os provetes atingiram massa constante. Todos

os que foram contaminados com sulfato de sódio apresentaram poucas eflorescências e alguma pulverulência (pedra de Malta) ou arenização (argamassa) superficial, enquanto nos provetes contaminados com cloreto de sódio, não se observaram quaisquer eflorescências ou degradação superficial (figura 3.60). Decidiu-se não remover as eflorescências, uma vez que eram poucas e estavam bem aderentes ao material. Aplicaram-se de seguida os modificadores de cristalização por pulverização (figura 3.61).



Figura 3.60 - Comparação de um provete de argamassa contaminado com NaCl (à esquerda) e outro com Na₂SO₄ (à direita), após saída da câmara climática (T=70°C e HR=10%)



Figura 3.61 - Aplicação por pulverização de um modificador de cristalização num provete de argamassa

O processo foi efectuado também com água pura, de modo a que existissem provetes de referência sem modificador. A aplicação das soluções terminou ao atingir, aproximadamente, metade da massa máxima de líquido que os provetes conseguem absorver em 24 horas, procedimento semelhante ao utilizado nos ensaios realizados por Lubelli e van Hees (2007).

De seguida, colocaram-se novamente os provetes no interior da câmara climática, mas agora com uma temperatura de 20°C e uma HR de 10%. A baixa HR visou tornar mais rápida a secagem dos provetes, uma vez que a dissertação tinha um prazo limitado. Em relação à temperatura, esta não foi aumentada, uma vez que não se conheciam os efeitos que tal aumento poderia provocar nos modificadores de cristalização.

Passado aproximadamente um mês (menos um mês do que em condições de T=20°C e HR=50%, usadas nas secções 3.6.2 e 3.7.3), os provetes atingiram massa constante. Foi retirada a película da sua base e registada a massa dos provetes.

Ensaio de capilaridade:

Os provetes foram colocados em imersão parcial em água pura, de acordo com o método descrito na secção 3.4.1. Os seus resultados apresentam-se seguidamente nas figuras 3.62 e 3.63.

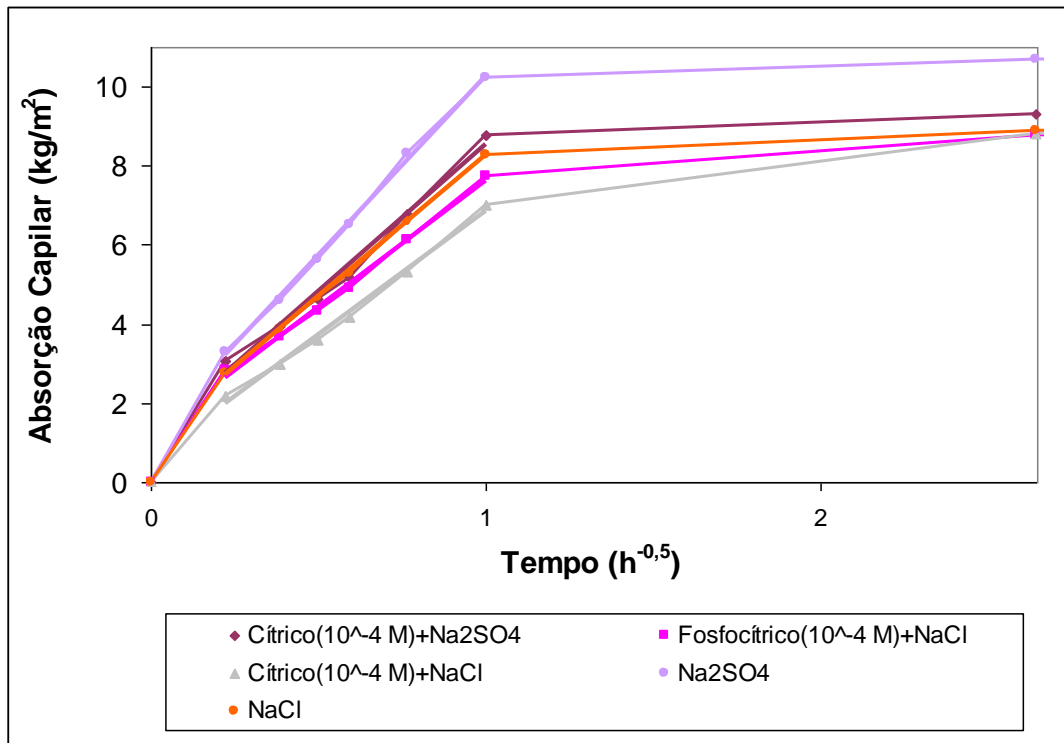


Figura 3.62 - Embebição com água dos provetes previamente contaminados com as soluções salinas - curvas de capilaridade médias da argamassa de cal aérea (3)

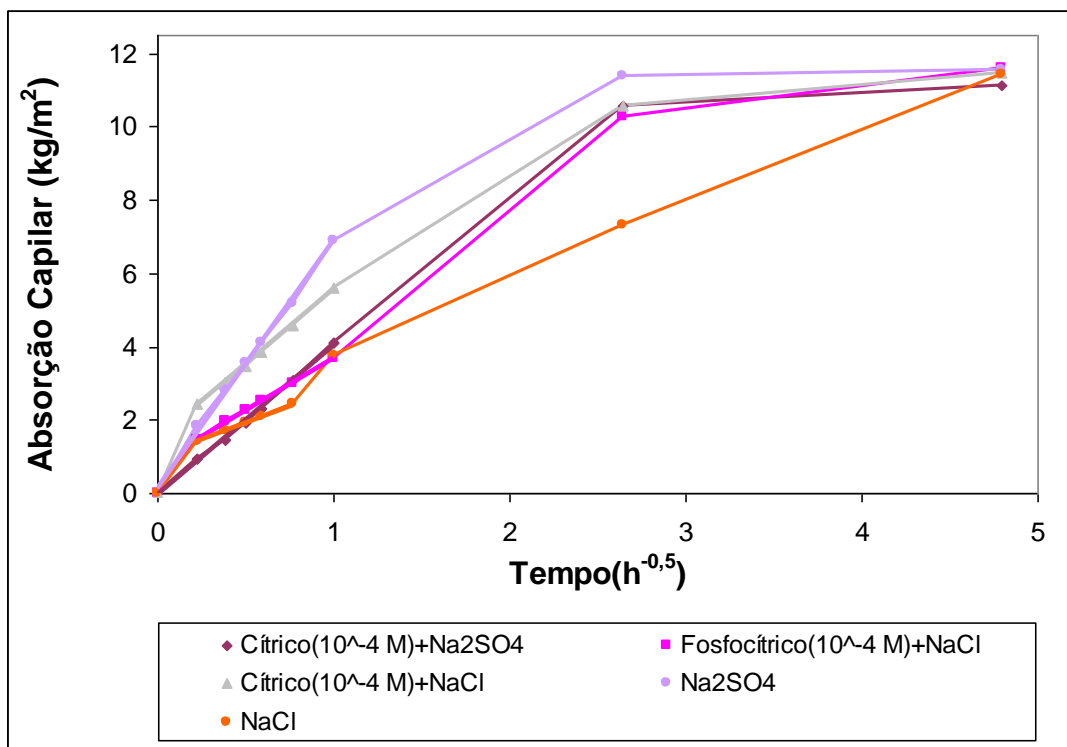


Figura 3.63 - Embebição com água dos provetes previamente contaminados com as soluções salinas - curvas de capilaridade médias da pedra de Malta

(3) – o ensaio de capilaridade terminou antes do tempo previsto, devido à ocorrência de perda de massa em alguns provetes de argamassa de cal aérea.

Através da comparação das curvas de absorção (figuras 3.62 e 3.63) com as curvas obtidas nos ensaios anteriores em que o modificador foi aplicado por absorção capilar (figuras 3.39, 3.51 e 3.52), pode observar-se que existe uma maior variabilidade no andamento das presentes curvas, em particular no caso da pedra. Uma razão provável poderá ser a prévia presença de sal nos provetes antes do ensaio de capilaridade, não se sabendo se a distribuição era ou não homogénea de provete para provete.

Ensaio de secagem

Finda a absorção capilar sucedeu-se um ensaio de secagem (método descrito na secção 3.4.2). Os seus resultados apresentam-se seguidamente nas figuras 3.64 e 3.65.

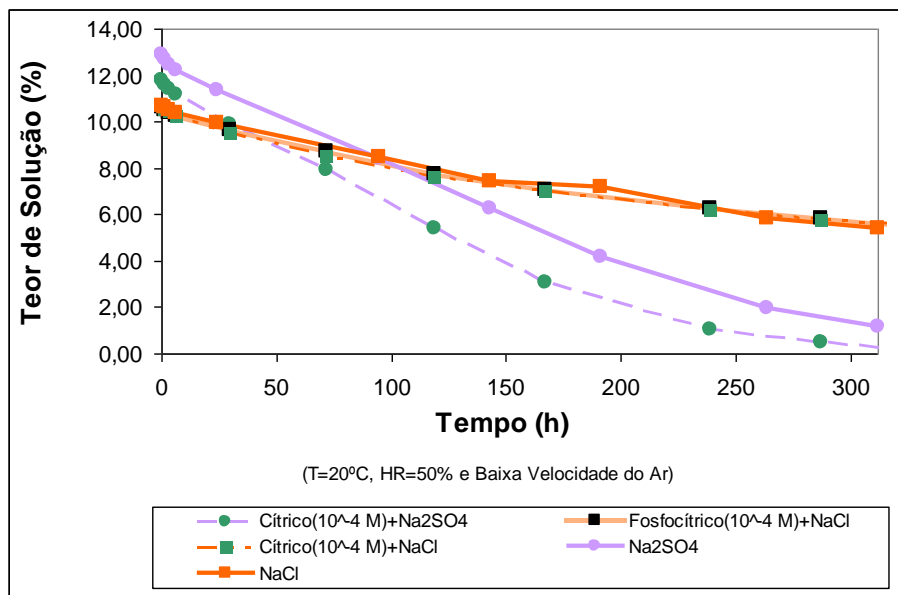


Figura 3.64 - Curvas médias de secagem da argamassa de cal aérea com diferentes soluções (modificadores com concentração de 10⁻⁴M e aplicados por pulverização)

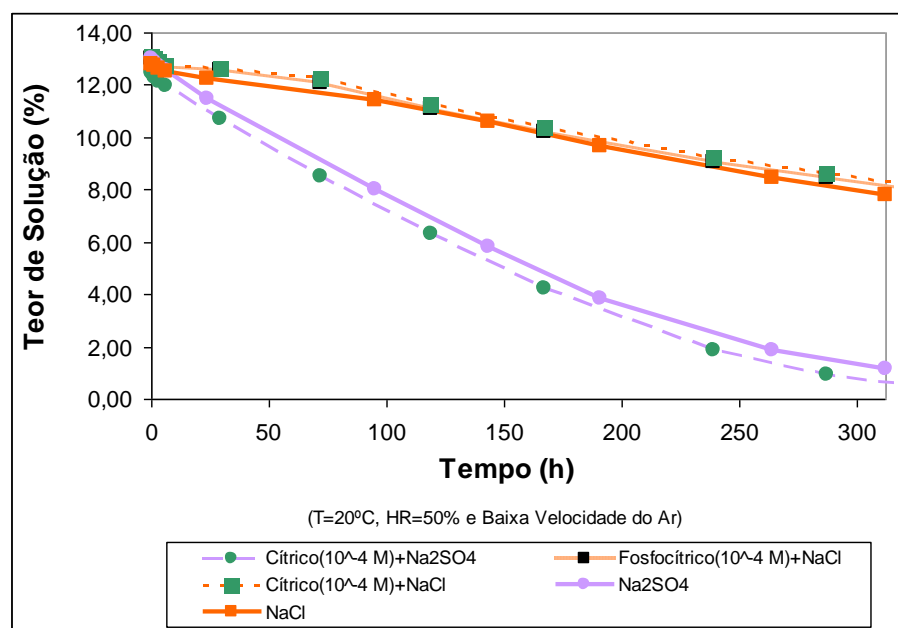


Figura 3.65 - Curvas médias de secagem da pedra de Malta com diferentes soluções (modificadores com concentração de 10⁻⁴M e aplicados por pulverização)

Pode visualizar-se através das figuras 3.64 e 3.65 que, tanto a adição do ácido cítrico, como a do ácido fosfocítrico, não provocam alterações significativas na secagem dos dois materiais, para as duas soluções salinas. Pelas mesmas figuras pode observar-se que, apesar das soluções de Na_2SO_4 e de Cítrico+ Na_2SO_4 partirem de valores do teor de solução um pouco diferentes, possuem um andamento idêntico entre elas, não revelando portanto alteração à secagem. Tais resultados indicam que os dois modificadores de cristalização testados não têm, também para este modo de aplicação, influência na secagem.

3.7.6 Avaliação das alterações físicas dos provetes (modificadores aplicados por pulverização)

Durante o ensaio de secagem dos provetes contaminados com modificadores aplicados por pulverização, observou-se uma certa desagregação da superfície dos provetes contaminados com sulfato de sódio (figura 3.66), ao contrário do ocorrido nas secções 3.6.3 e 3.7.4. Contrariamente, nos provetes contaminados com cloreto de sódio, surgiram somente algumas eflorescências (figura 3.67). Como nota, pode assim referir-se que, sob estas condições experimentais, o sulfato de sódio (Na_2SO_4) provoca danos muito mais severos, tanto na argamassa de cal aérea como na pedra de Malta, quando comparado com o cloreto de sódio (NaCl). Tal como descrito nas secções 3.6.3 e 3.7.4, observaram-se aparentemente menos eflorescências nos provetes contaminados com cloreto de sódio do que nos provetes contaminados com sulfato de sódio (figuras 3.68 a 3.71).

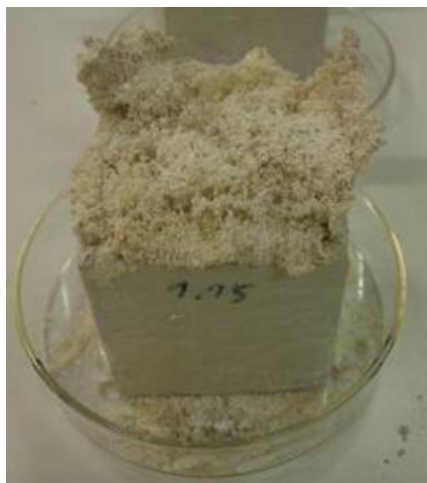


Figura 3.66 - Pormenor de um provete de argamassa de cal aérea contaminado com Na_2SO_4 , durante o ensaio de secagem



Figura 3.67 - Comparação dos provetes de pedra de Malta contaminados com Na_2SO_4 (à esquerda) e com NaCl (à direita), durante o ensaio de secagem

Nos ensaios efectuados por Lubelli e van Hees (2007) foi estudada a aplicação de modificadores por pulverização, revelando-se este um mau método, uma vez que agravava o dano que tinha surgido no material devido a uma aplicação dos modificadores por absorção capilar. Na presente dissertação, o dano que surgiu nos provetes contaminados com sulfato de sódio não se deverá a qualquer comportamento provocado pelos modificadores, porque não existe, visualmente, qualquer diferença no dano surgido entre provetes tratados com modificador e provetes não tratados (figuras 3.68 a 3.71). O dano surgido nos provetes dever-se-á, provavelmente, a um adicional ciclo de molhagem-secagem, necessário para a aplicação dos modificadores por pulverização.

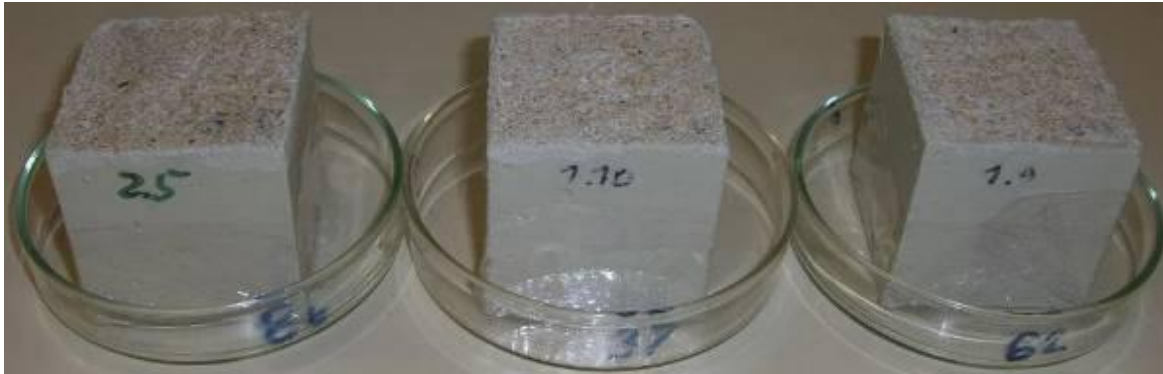


Figura 3.68 - Comparação entre um provete de argamassa contaminado somente com NaCl (à esquerda), com NaCl+Ácido Cítrico (ao meio) e com NaCl+Ácido Fosfocítrico (à direita), no final do ensaio de secagem



Figura 3.69 - Comparação entre um provete de argamassa contaminado somente com Na_2SO_4 (à esquerda) e com Na_2SO_4 +Ácido Cítrico (à direita), no final do ensaio de secagem

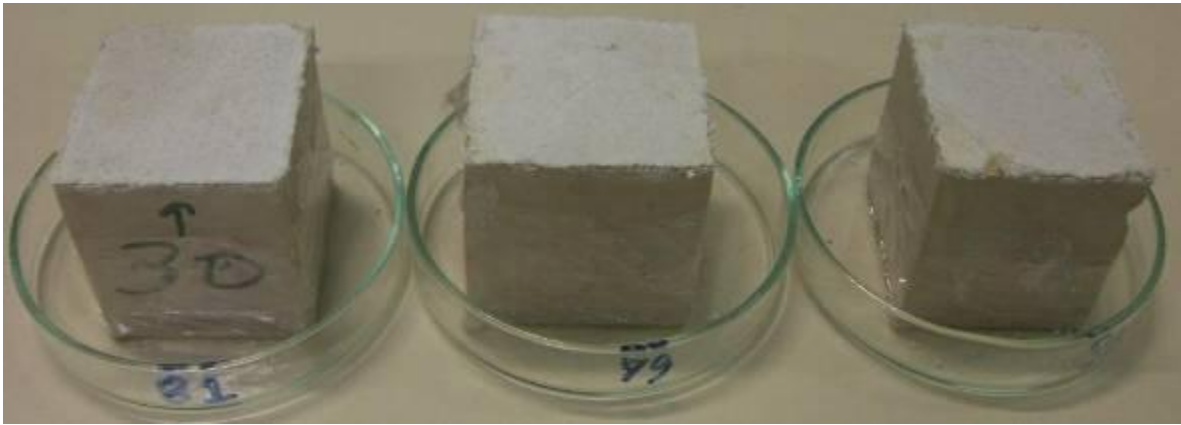


Figura 3.70 - Comparação entre um provete de pedra de Malta contaminado somente com NaCl (à esquerda), com NaCl+Ácido Cítrico (ao meio) e com NaCl+Ácido Fosfocítrico (à direita), no final do ensaio de secagem



Figura 3.71 - Comparação entre um provete de pedra de Malta contaminado somente com Na_2SO_4 (à esquerda) e com Na_2SO_4 +Ácido Cítrico (à direita), no final do ensaio de secagem

Através da visualização das figuras 3.68 a 3.71 observa-se também que a formação de eflorescências continua a não diferir entre provetes tratados com modificadores de cristalização e provetes não-tratados. Tais conclusões não estão de acordo, novamente, com os estudos de Marrocchi *et al.* (2006a, b, c, d) e Cassar *et al.* (2008).

3.8 DETERMINAÇÃO DA TENSÃO SUPERFICIAL DAS SOLUÇÕES

Nenhum dos ensaios apresentados até aqui sugeriu a existência de diferenças claras no comportamento dos materiais e soluções, especialmente no que se refere à secagem, decorrentes da utilização dos modificadores de cristalização. Tal comportamento não era esperado, tendo em conta os resultados apresentados por Marrocchi *et al.* (2006a, b, c, d) e Cassar *et al.* (2008). Assim, decidiu-se determinar a tensão superficial das soluções, que é

uma característica que normalmente varia quando é adicionado um modificador de cristalização à solução (Rodriguez-Navarro 2002).

Os valores da tensão superficial não foram determinados para as soluções de cloreto de sódio e sulfato de sódio a 10%, por questões de tempo e disponibilidade de pessoal e por estes valores se encontrarem tabelados na literatura. Não foi testada a solução f) sulfato de sódio (10%) + ácido fosfocítrico (10^{-4} M), descrita na secção 3.1, por escassez desse ácido, que não era suficiente para todos os ensaios a realizar, devido à necessidade ocorrida de aumentar a sua concentração.

O ensaio de determinação da tensão superficial foi baseado na norma EN 14370 (CEN 2004). A medição desta propriedade pode, no âmbito da norma em causa, ser efectuada com o auxílio de um anel de platina ou de uma placa rectangular do mesmo material. Optou-se por este último, visto que ensaios anteriores realizados no LNEC revelaram ser um procedimento mais fiável, uma vez que a placa não sofria tão facilmente deformações e, quando sofria, essas eram mais fáceis de corrigir.

Foram ensaiadas as soluções descritas na secção 3.1 com a mais alta concentração de modificadores de cristalização (10^{-4} M). Utilizou-se um tensiómetro da marca Krüss, modelo K12.

Começou-se por desinfecar com acetona e lavar com água destilada o recipiente de vidro que recebeu as várias soluções. A placa sofreu o mesmo procedimento, sendo depois queimada numa chama de gás natural até atingir a cor vermelha (mas não branca).

De seguida, verteu-se a solução para o interior do recipiente de vidro e instalaram-se o recipiente e a placa no tensiómetro (figura 3.72).



Figura 3.72 – Tensiómetro

Após conexão do aparelho, este começa por aproximar a solução à placa, elevando o recipiente de vidro, muito devagar, até que a placa entre em contacto com a superfície líquida. A placa tem dimensões conhecidas e encontra-se ligada a uma balança de alta precisão. De

seguida, procede-se à leitura da tensão superficial, σ (mN/m), que corresponde à força exercida pelo líquido quando molha a placa, sendo calculada pela seguinte equação:

$$\sigma = \frac{F}{l} \quad (\text{Equação 3.9})$$

em que:

F – força exercida na placa (mN);

l – periferia molhada da placa (m)

O tensiómetro está acoplado a um banho termostático para controlo da temperatura. Optou-se por não ligar o banho, que nunca tinha sido utilizado em ensaios anteriores, método que revelou, contudo, a desvantagem de obrigar à realização de várias medições de σ até ser atingido um valor de equilíbrio. Os valores da tensão superficial estão assim referidos à temperatura da sala condicionada (23°C) em que decorreram os ensaios.

A água foi a primeira solução a ser ensaiada, uma vez que não existia o risco do seu valor ser afectado por uma possível contaminação do recipiente de vidro. O valor obtido, que se apresenta na tabela 3.7, permitiu aferir a técnica de ensaio, pela comparação com valores disponíveis na bibliografia. Como se vê nesta tabela, o valor experimental obtido é bastante semelhante ao tabelado (Hall e Hoff 2002). A diferença de 2°C entre a temperatura em que decorreram os ensaios e a tabelada não é, como esperado, relevante.

Tabela 3.7 – Valores obtidos de tensão superficial para as várias soluções utilizadas

Solução		Tensão superficial (mN/m)	
		Valores experimentais (23°C)	Valores tabelados* (25°C)
a)	Água	72,33	71,98
b)	NaCl	-	74,98
c)	Na ₂ SO ₄	-	74,08
d)	Fosfocítrico (10 ⁻⁴ M)	72,38	-
e)	Fosfocítrico (10 ⁻⁴ M) + NaCl	74,4	-
g)	Cítrico(10 ⁻⁴ M)	72,57	-
h)	Cítrico (10 ⁻⁴ M) + NaCl	74,11	-
i)	Cítrico (10 ⁻⁴ M) + Na ₂ SO ₄	74,14	-

* Hall e Hoff (2002)

A tensão superficial das soluções contendo NaCl ou Na₂SO₄ é maior em relação às soluções que não contêm sal. Esta diferença é da mesma ordem de grandeza para os dois sais, tanto para os valores experimentais, como para os valores tabelados.

O facto mais relevante que ressalta destes resultados é, contudo, a inexistência de diferenças sistemáticas e com significado, decorrentes da utilização dos modificadores de cristalização.

A tensão superficial das soluções d) e g), de ácido cítrico e ácido fosfocítrico, é praticamente igual à da água pura. Da mesma forma, a tensão superficial das soluções e), h) e i) contendo sal e modificador é semelhante à das soluções b) e c) que só contêm sal.

Rodriguez-Navarro *et al.* (2002) referiu que se não forem detectadas quaisquer mudanças significativas na tensão superficial da solução nem no ângulo de contacto da solução-substrato, quando é adicionado um modificador, tais resultados reflectem que a adsorção do modificador, nas paredes dos poros do substrato, e, portanto, a sua eficácia é insignificante. Embora não tenha sido possível determinar o ângulo de contacto, os resultados obtidos nesta dissertação são consistentes com esta observação.

3.9 DISCUSSÃO

Dos presentes resultados experimentais pode concluir-se que nem o ácido cítrico nem o ácido fosfocítrico causam alteração mensurável da absorção ou da secagem da argamassa de cal aérea ou da pedra de Malta, em presença de cloreto de sódio ou sulfato de sódio ou apenas água. Em sentido estrito, esta conclusão aplica-se às condições experimentais utilizadas, nomeadamente às duas concentrações de modificador testadas, 10^{-5}M e 10^{-4}M e às duas condições de aplicação, absorção capilar ou pulverização.

Estes resultados contrariam os obtidos anteriormente por Marrocchi *et al.* (2006a, b, c) que efectuaram estudos laboratoriais onde foi observado que o ácido cítrico e o ácido fosfocítrico, aplicados por absorção capilar, com concentrações entre 10^{-6}M e 10^{-4}M , aceleravam claramente a secagem de um tijolo e de um tufo contaminado com soluções salinas de sulfato ou cloreto de sódio (concentração salina não referida nestes trabalhos).

Apesar da eficácia dos modificadores de cristalização poder depender do tipo de substrato em que estes são aplicados, como referido por Marrocchi *et al.* (2006a, b, c, d) ou Lubelli e van Hees (2007), essa explicação dificilmente poderá ser dada neste caso pois a pedra de Malta, foi um dos materiais estudados por Cassar *et al.* (2008). No trabalho realizado por estes últimos autores, quando a concentração dos ácidos foi aumentada de 1ppm para 10ppm (ppm \Leftrightarrow mg/l) tal acelerou significativamente a secagem de provetes de pedra de “safra” contaminados, por absorção capilar, com uma solução salina de sulfato de sódio de concentração 0,35M. No presente caso, contudo, não foi detectada qualquer diferença na secagem devido ao aumento de concentração dos modificadores de cristalização, o que aponta no sentido de o efeito dos modificadores ter sido aqui, de facto, distinto do relatado por Cassar *et al.* (2008).

No presente trabalho foram ainda realizados, além dos referidos ensaios sobre materiais, ensaios sobre as próprias soluções, de evaporação de superfícies livres e determinação da tensão superficial. A evaporação de superfícies livres sugeriu algumas diferenças (pequeno aumento da taxa de secagem para o Na_2SO_4 e diminuição para o NaCl), que, no entanto, carecem de confirmação, como explicado em 3.6.4. Não houve no entanto qualquer efeito (positivo ou negativo) induzido pelos dois ácidos relativamente à tensão superficial, que é

habitualmente uma das características alteradas pelos modificadores. Quanto à absorção, verificou-se apenas um ligeiro abaixamento do coeficiente de capilaridade em presença dos modificadores, para a concentração mais elevada (10^{-4} M). Estudos de Lubelli e van Hees (2007) revelam que o ferrocianeto de sódio e o DTPMP não provocam efeito relevante em ensaios de capilaridade, embora em certos casos afectem a secagem.

O comportamento dos ácidos cítrico e fosfocítrico foi também anteriormente analisado a nível microscópico. Marrocchi *et al.* (2006a, b, c, d) observaram que ambos os ácidos, com concentrações entre 10^{-6} M e 10^{-4} M, inibiam o crescimento de cristais de sulfato e cloreto de sódio num tufo e também de sulfato de sódio num tijolo e numa pedra de Noto (região italiana). Segundo Cassar *et al.* (2008), os ácidos testados por estes autores (da mesma família dos ácidos cítrico e fosfocítrico), com uma concentração de 10ppm, revelaram também serem eficazes na inibição do crescimento dos cristais de sulfato de sódio em três tipos de pedra de Malta diferentes (“soll”, “badja” e “safra”). De acordo com Ruiz-Agudo *et al.* (2008), apesar de alguns modificadores de cristalização não afectarem significativamente a secagem, podem actuar como inibidores de cristalização (uma das quatro hipóteses de actuação dos modificadores, descrita na secção 2.4.1) se a sua concentração for aumentada. Segundo os mesmos autores, tal comportamento pode estar relacionado com a alta percentagem de superfície porosa coberta por modificador, à medida que a concentração aumenta. Embora não tenha sido realizada uma abordagem microscópica nesta dissertação, é pouco provável que o ácido cítrico ou o ácido fosfocítrico tenham, no presente trabalho de dissertação, actuado como inibidores de cristalização do sulfato de sódio, mesmo com o aumento de concentração. De facto, a observação à vista desarmada da quantidade e tipo de eflorescências de Na_2SO_4 e NaCl formadas com e sem modificador não revelou diferenças, tanto para a pedra de Malta “safra”, como para a argamassa de cal aérea.

Em síntese, os ensaios realizados, que consistiram numa abordagem macroscópica do problema, não permitiram detectar qualquer potencial dos dois ácidos como modificadores de cristalização.

SUMÁRIO, CONCLUSÕES E DESENVOLVIMENTOS FUTUROS

4.1 SUMÁRIO

Esta dissertação visou avaliar, na perspectiva do combate aos danos provocados pela cristalização de sais solúveis em edifícios antigos, a eficácia de dois modificadores de cristalização com baixa toxicidade, os ácidos cítrico e fosfocítrico. Estudos anteriores de Marrocchi *et al.* (2006a, b, c, d) indicavam o bom potencial destes modificadores quando aplicados num tufo, num tijolo e numa pedra de Noto, relativamente a soluções de cloreto e sulfato de sódio. Trabalhos anteriores de Cassar *et al.* (2008) apontavam o bom potencial de dois modificadores pertencentes à família destes ácidos, aplicados em três tipos de pedra de Malta e relativamente a uma solução de sulfato de sódio. No presente caso, os modificadores foram aplicados por absorção capilar e por pulverização em dois tipos de materiais de construção (argamassa de cal aérea e pedra de Malta), contaminados com soluções de sulfato ou cloreto de sódio a 10%. Foi efectuada a análise macroscópica do efeito dos modificadores, incidindo em particular sobre a influência na absorção capilar e na secagem dos materiais. Para tal, foi realizada uma campanha experimental que incluiu as seguintes acções principais:

- Execução de provetes de argamassa de cal aérea (por moldagem) e de provetes de pedra de Malta (por corte).
- Ensaios de caracterização da argamassa fresca, designadamente, determinação do espalhamento e da massa volúmica aparente.
- Ensaios de caracterização dos dois materiais, nomeadamente, determinação da porosidade acessível à água, massa volúmica e teor máximo de água, porometria por intrusão de mercúrio e permeabilidade ao vapor de água.
- Ensaios preliminares de secagem sobre todos os provetes dos dois materiais (102 provetes de argamassa e 30 provetes de pedra), que visaram avaliar a uniformidade de características destes provetes.
- Ensaios de capilaridade, secagem e evaporação de superfícies livres das soluções e avaliação sumária das alterações físicas com concentração dos dois modificadores de $10^{-5}M$, em provetes de argamassa de cal aérea.
- Ensaios de capilaridade e de secagem (este último com duas modalidades de aplicação dos modificadores: absorção capilar e pulverização) e avaliação sumária das alterações físicas, com concentração dos dois modificadores de $10^{-4}M$, em provetes de argamassa de cal aérea e de pedra de Malta.
- Determinação da tensão superficial das soluções, com concentração dos dois modificadores de $10^{-4}M$.

4.2 CONCLUSÕES

O tratamento e a análise dos resultados obtidos nos ensaios realizados permitiram retirar as seguintes conclusões principais:

Comparação entre os dois materiais:

- O coeficiente de capilaridade da argamassa de cal aérea ($10,7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-0,5}$) é um pouco superior ao da pedra de Malta ($9,0 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-0,5}$).
- Não obstante a pedra de Malta ter um teor de água de saturação capilar (cerca de 14%) mais elevado do que o da argamassa (cerca de 12%), a secagem dos dois materiais é muito semelhante, em termos de percentagem deste teor máximo, não havendo diferenças claras entre as curvas de evaporação.

Efeito dos sais solúveis:

- Para a argamassa de cal aérea, os valores do coeficiente de capilaridade são da mesma ordem de grandeza para as soluções salinas (cloreto e sulfato de sódio), verificando-se uma ligeira diminuição devido à presença de sal. Para a pedra de Malta, o coeficiente de capilaridade também diminui, sendo essa diminuição mais significativa para o sulfato do que para o cloreto de sódio.
- Nos ensaios de secagem realizados observou-se que, para as duas concentrações e os dois modos de aplicação dos modificadores: (i) os provetes contaminados com sal têm uma secagem mais morosa do que os que não contêm sal; (ii) os provetes contaminados com cloreto de sódio têm uma secagem muito mais lenta do que os provetes contaminados com sulfato de sódio.
- Nos ensaios de secagem em que os modificadores foram aplicados por absorção capilar observaram-se diferenças significativas entre os provetes contaminados com cloreto de sódio e os provetes contaminados com sulfato de sódio, em relação às eflorescências formadas. Para o caso do cloreto, ocorreu a formação de uma crosta salina, bem aderente e dura. Para o caso do sulfato, formaram-se eflorescências tipo “algodão”, facilmente removíveis com um simples sopro e muito mais exuberantes.
- No ensaio de secagem em que os modificadores foram aplicados por pulverização, visualizou-se que o sulfato de sódio provocava danos muito mais severos, tanto na argamassa de cal aérea como na pedra de Malta, quando comparado com o cloreto de sódio.

Efeito dos modificadores de cristalização:

- Para os dois materiais, os valores do coeficiente de capilaridade são da mesma ordem de grandeza para os dois modificadores testados (ácidos cítrico e fosfocítrico), verificando-se um ligeiro abaixamento para a concentração mais elevada (10^{-4} M).
- Não foram detectadas diferenças relevantes no ensaio de determinação da tensão superficial, devido à junção dos modificadores de cristalização às soluções.
- Nos ensaios de secagem realizados para as duas gamas de concentração e os dois modos de aplicação dos modificadores observou-se que os modificadores não introduzem alterações significativas na secagem dos dois materiais, quer com água, quer em presença de sulfato ou cloreto de sódio.
- Nos ensaios de secagem realizados para as duas gamas de concentração e os dois modos de aplicação dos modificadores observou-se que, quer a formação de eflorescências, quer a degradação visível nos provetes não diferia entre provetes tratados com modificadores de cristalização e provetes não-tratados.
- Os resultados experimentais obtidos apontam no sentido do ácido cítrico e do ácido fosfocítrico não terem efeito na redução dos danos devidos à cristalização de sais.

O trabalho realizado permitiu ainda chegar à seguinte conclusão adicional: a impermeabilização de provetes com um produto epoxi é um procedimento que exige cuidado extremo pois pode resultar na inadvertida conspurcação das faces de ensaio. Uma vez que a presença dos resíduos nem sempre é detectável à vista desarmada, é conveniente realizar ensaios preliminares (neste caso, realizaram-se ensaios de secagem) que permitam comprovar o bom estado dos provetes.

4.3 DESENVOLVIMENTOS FUTUROS

Como os resultados obtidos não revelaram um grande potencial do ácido cítrico e do ácido fosfocítrico como modificadores de cristalização, não é recomendado um significativo investimento futuro no seu estudo. No entanto, como os presentes resultados são contraditórios com os trabalhos de Marrocchi *et al.* (2006a, b, c, d) ou Cassar *et al.* (2008), julga-se que seria importante efectuar mais alguns ensaios, contemplando:

- Testar os dois modificadores de cristalização, através de ensaios de secagem, num tijolo cerâmico furado, num tufo, numa pedra de Noto e nos outros dois tipos de pedra de Malta (“soll” e “badja”), que foram materiais utilizados por Marrocchi *et al.* (2006a, b, c, d) e Cassar *et al.* (2008), com bons resultados

- Complementar os ensaios realizados na presente dissertação com uma quantificação mais rigorosa das eflorescências e criptoflorescências e fazer a análise microscópica dos cristais com o intuito de confirmar se os modificadores de cristalização têm algum efeito inibitório da cristalização ou na modificação de hábitos.

O investimento na procura de outros modificadores de cristalização com baixa toxicidade é importante, pelas potencialidades deste tipo de produtos na resolução de problemas de sais (que são difíceis de resolver). Uma avaliação cuidada da toxicidade destes produtos é outro aspecto a desenvolver no futuro, para garantir que as suas características são compatíveis com uma utilização segura na prática.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Acros Organics (2006) - Ficha de dados de segurança do ferrocianeto de potássio. Versão de 18 de Dezembro de 2009, [http://www.fishersci.com/msds?productName=AC211095000&productDescription=POTASSIUM+FERROCYANIDE\(I+500GR&catNo=AC21109-000&vendorId=VN00032119&storeId=10652](http://www.fishersci.com/msds?productName=AC211095000&productDescription=POTASSIUM+FERROCYANIDE(I+500GR&catNo=AC21109-000&vendorId=VN00032119&storeId=10652)

Agostinho C (2008) - Estudo da evolução do desempenho no tempo de argamassas de cal aérea. Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Civil. Lisboa. IST.

Alfa Virtual School (2010) - Tensão Superficial. Versão de 15 de Janeiro de 2010, http://alfaconnection.net/pag_avsf/fqm0101.htm

Angeli M, Bigas J-P, Benavente D, Menéndez B, Hébert R, David C (2007) - Salt crystallization in pores: quantification and estimation of damage. *Environ Geol*, 52:205-213.

Angeli M, Hébert R, Menéndez B, David C, Bigas J-P, (2009) - Influence of temperature and salt concentration on the salt weathering of sedimentary stones. *Engineering Geology*, versão online, ENGE0-02966.

Appleton J (2005) - Estruturas antigas e sais solúveis. *In Proc. Seminário Sais solúveis em argamassas de edifícios antigos. Danos, processos e soluções*, LNEC 14-15 Fevereiro, 101-102. Lisboa, LNEC, 2006. Publicação CS 32.

Arnold A (1981) – Nature of reactions of saline minerals in walls. In Ross MR (ed.) *Proc. Int. Symposium Conservation of Stone II*, Bologna: Centro per la Conservazione delle Sculpture all Aperto, 13-23.

Arnold A, Kueng A (1985) - Crystallization and habits of salt efflorescences on walls, I. Methods of investigation and habits. In *Fifth International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone*, ed. G.Félix. Lausanne: Presses Polytechniques Romandes, 255–67.

Arnold A, Zehnder K (1985) - Crystallization and habits of salt efflorescences on walls, II. Conditions of crystallization. In *Fifth International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone*, ed. G.Félix. Lausanne: Presses Polytechniques Romandes, 269–77.

Arnold A, Zehnder K (1990) - Salt weathering on monuments. In *First International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin*, ed. F.Zezza. Brescia: Grafo. 31–58.

ASTM (2004) - Standard Test Method for Determination of Pore Volume and Pore Volume Distribution of Soil and Rock by Mercury Intrusion Porosimetry. D 4404-84.

Benavente D, García del Cura MA, Garcia-Guinea J, Sánchez-Moral S, Ordóñez S (2004) – Role of pore structure in salt crystallisation in unsaturated porous stone. *Journal of Crystal Growth* 260, 532-544.

Benavente D, Linares-Fernández L, Cultrone G, Sebastián E (2006) - Influence of microstructure on the resistance to salt crystallisation damage in brick. *Materials and Structures*, 39:105-113.

Benavente D, Cueto N, Martínez-Martínez J, Garcia del Cura MA, Cañaveras JC (2007) - The influence of petrophysical properties on the salt weathering of porous building rocks. *Environ Geol*, 52:215-224.

Bonn NS, Bertrand F, Bonn D (2009) - Damage due to salt crystallization in porous media. Versão de 24 de Junho de 2009, <http://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/0906/0906.2502.pdf>

Borrelli E (2005) - Salts in porous building materials: characterization, forms of deterioration, surveying, sampling and measuring. *In Proc. Seminário Sais solúveis em argamassas de edifícios antigos. Danos, processos e soluções*, LNEC 14-15 Fevereiro, 71-77 Lisboa, LNEC, 2006. Publicação CS 32.

Brito V (2009) – Influência dos revestimentos por pintura na secagem do suporte. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, Lisboa, LNEC e FCT/UNL.

Burkinshaw R, Parret M (2004) - Diagnosing Damp. RICS, Coventry, UK. ISBN 1-84219-097-0.

Cabaça S (2002) - Humidade ascendente em paredes de edifícios antigos. Processos de reabilitação e prevenção. Versão de 25 de Junho de 2009, http://www.construlink.com/Homepage/2003_Construlink_Press/Ficheiros/MonografiasPrimeirasPaginas/mn_9_nov_2002_humidade6.pdf

Cassar J, Vannucci S (2001) - Petrographical and chemical research on the stone of the megalithic temples. *Malta Archaeological Review*. Issue 5, 40-45.

Cassar J (2002) - Deterioration of the globigerina limestone of the maltese islands. Geological Society, London, Special Publications, 205, 33-49.

Cassar J (2004) - Composition and property data of Malta's building stone for the construction of a database. *Architectural and sculptural in cultural landscape*, 11-28.

Cassar J (2007) - Malta: buildings, materials and deterioration. *STONE*, Newsletter on stone decay, No 2 –August. Abstracts from SWAPNET 2007 & Workshop on Limestone Decay and Conservation (Malta, 24-26 May), 3-6.

Cassar J, Marrocchi A, Santarelli ML, Muscat M (2008) - Controlling crystallization damage by the use of salt inhibitors on Malta's limestone. *Materiales de Construcción*, Vol. 58, 281-293, enero-junio.

CEN (1998) - Methods of test for mortar for masonry – Part 2: Bulk sampling of mortars and preparation of test mortars. Brussels CEN. EN 1015-2: 1998/A1:2006.

CEN (1999) - Methods of test for mortar for masonry – Part 3: Determination of consistence of fresh mortar (by flow table). Brussels CEN. EN 1015-3: 1998/A2:2006.

CEN (1998) - Methods of test for mortar for masonry – Part 6: Determination of bulk density of fresh mortar. Brussels CEN. EN 1015-6: 1998/A1:2006.

CEN (1999) - Methods of test for mortar for masonry – Part 11: Determination of flexural and compressive strength of hardened mortar. Brussels CEN. EN 1015-11: 1999/A1:2006.

CEN (2001) - Hygrothermal performance of building materials and products – Determination of water vapour transmission properties. Brussels CEN. EN ISO 12572:2001.

CEN (2004) – Surface active agents – Determination of surface tension. Brussels CEN. EN 14370:2004.

Cerini C, Geider S, Dussol B, Hennequin C, Daudon M, Veessler S, Nitsche S, Boistelle R, Berthézène P, Dupuy P, Vazi A, Berland Y, Dagorn J-C, Verdier J-M (1999) - Nucleation of calcium oxalate crystals by albumin. Involvement in the prevention of stone formation. *Kidney International*, Vol. 55, 1776-1786.

Chang R (1994) - Química, 5ª Edição. Mc Graw Hill. ISBN: 972-9241-68-6.

Charola A, Weber J (1992) - The hydration-dehydration mechanism of sodium sulphate. In Rodrigues JD *et al.* (ed.) Proc. 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Lisbon, LNEC, June 15-18, 581-590.

Charola A (2000) - Salts in the deterioration of porous materials: an overview. *JAIC* 39, 327-343.

Charola A (2005) - Soluble salts in porous materials and the resulting deterioration. *In Proc. Seminário Sais solúveis em argamassas de edifícios antigos. Danos, processos e soluções*, LNEC 14-15 Fevereiro, 15-20. Lisboa, LNEC, 2006. Publicação CS 32.

Coelho A, Torgal F, Jalali S (2009) - A cal na construção. Universidade do Minho, Guimarães. Edição TecMinho, ISBN: 978-972-99179-8-1.

Coleman GR (2000) - Distribution of moisture and soluble salts in masonry. Versão de 25 de Junho de 2009, <http://www.mill-rise.freemove.co.uk/Moisture%20and%20salts.htm>

Dionísio A, Aires-Barros L, Basto MJ (2004) - A degradação das rochas do património cultural construído: o caso das rochas carbonatadas. *Boletim da Soc. Portuguesa de Química*, vol. 93, 61-68.

Faria P (2004) – Argamassas de revestimento para alvenarias antigas. Contribuição para o estudo da influência dos ligantes. Tese de Doutoramento em Engenharia Civil, Lisboa, FCT/UNL.

Faustino J (1997) - Análise de soluções construtivas face à difusão de vapor. Importância da composição e do clima. Dissertação de Mestrado em construção de edifícios, Porto, FEUP.

Freitas V, Torres M, Guimarães A (2008) - Humidade Ascensional. FEUP edições, ISBN 978-972-752-101-2, 11-29.

Geocities (2009) - Capilaridade. Versão de 3 de Setembro de 2009, <http://br.geocities.com/salade fisica6/hidrostatica/capilaridade.htm>

Gimenez L, Gordon Walker W, Tew WP, Hermann JA (1982) - Prevention of phosphate-induced progression of uremia in rats by 3-phosphocitric acid. *Kidney International*, Vol. 22, 36-41.

Gomez-Heras M, Fort R (2007) - Patterns of halite (NaCl) crystallisation in building stone conditioned by laboratory heating regimes. *Environ Geol*, 52:259-267.

Gonçalves TD (2001) - Torre do Relógio, em Santarém: Utilização de rebocos e pinturas de cal na reabilitação de um monumento, *in Pedra & Cal: Revista do grémio das empresas de conservação e restauro do património arquitectónico*. Ano III. Nº 9 - Janeiro, Fevereiro e Março. Lisboa. Artigo de capa.

Gonçalves TD, Rodrigues JD (2005) - Rebocos para paredes antigas afectadas por sais solúveis: Patologia, princípios de funcionamento e adequabilidade. *In Proc. Seminário Sais solúveis em argamassas de edifícios antigos. Danos, processos e soluções*, LNEC, 14-15 Fevereiro, 35-47. Lisboa, LNEC, 2006. Publicação CS 32.

Gonçalves TD (2007a) - Salt crystallization in plastered or rendered walls. Tese de Doutoramento em Engenharia Civil, Lisboa, LNEC e IST.

Gonçalves TD, Pel L, Rodrigues JD (2007b) - Drying of salt-contaminated masonry: MRI laboratory monitoring. *Environ Geol*, 52:293-302.

Gonçalves TD (2007c) – Cristalização de sais solúveis em materiais porosos. Apresentação ao Seminário Materiais em ambiente marítimo, Funchal. Versão de 20 de Junho de 2009, <http://www.lrec.pt/files/teresadiaz.pdf>

Goudie A, Viles H (1997) - Salt Weathering Hazard. John Wiley & Sons, Chichester, UK. ISBN 0-471-95842-5.

Guimarães J, Cincotto M (1985) - A cal nas construções civis – Na patologia das argamassas, 1. ed. São Paulo: Associação Brasileira dos Produtores de Cal, 85.

Hall C, Hoff WD (2002) - Water transport in brick, stone and concrete. Spon Press, New York. ISBN 0-419-22880-X.

Hamilton A, Hall C, Pel L (2008) - Sodium sulfate heptahydrate: direct observation of crystallization in a porous material. *J. Phys. D: Appl Phys.* 41 212002 (5pp).

Heidelberger Zement (2008) – Ficha de dados de segurança do sulfato de cálcio hidratado. Versão de 18 de Dezembro de 2009, http://sival2.pt/pic/produtos/FICHASEG_PRIMOSUPRA-PRIMODUR_4a0bf52fecc9f.pdf

Henriques FMA (2007) - Humidade em paredes. Lisboa, LNEC. Série Conservação e Reabilitação. 4ª edição, ISBN: 978-972-49-1592-0-, 1-41.

Huinink HP, Pel L (2003) - Modelling simultaneous drying and salt crystallization. End-report of the EC research project COMPASS, contract EVK4-CT-2001-0047-DG XII.

IPQ (2001) - Métodos de ensaio para pedra natural. Determinação das massas volúmicas real e aparente e das porosidades total e aberta. IPQ. NP EN 1936:2001.

IPQ (2006) - Métodos de ensaios de cimentos. Parte 1: Determinação das resistências mecânicas. IPQ. NP EN 196-1: 2006.

Jones F, Ogden MI, Parkinson GM, Rohl AL (2005) - Comparison of the effect growth inhibitors have on an isostructural pair of salts. *CrystEngComm*, 7 (52), 320-323.

Lawrence R (2006) - A study of carbonation in non-hydraulic lime mortars. PhD thesis, University of Bath.

- Lewin S (1982) - The mechanism of masonry decay through crystallization. In Conservation of historic stone buildings and monuments, National Academy Press, Washington, 120-145.
- Linnow K, Zeunert A, Steiger M (2006) - Investigation of sodium sulphate phase transitions in a porous material using humidity-and-temperature-controlled X-ray diffraction. Analytical Chemistry 78 (13), 4683-4689.
- Louis M, Spairani Y, Chinchón S (1997) - Study of the treatments for the elimination of soluble salts and dampness in the repair of coating stone buildings. In 4th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean, Rhodes, 177-191.
- Lubelli B, van Hees RPJ (2007) - Effectiveness of crystallization inhibitors in preventing salt damage in building materials. Journal of Cultural Heritage 8, 223-234.
- Lurie J (1981) - Handbook of analytical chemistry. Mir publishers, Moscow.
- McMahon DJ, Sandberg P, Folliard K, Mehta PK (1992) - Deterioration Mechanisms of Sodium Sulphate. In Rodrigues JD *et al.* (ed.) Proc. 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Lisbon, LNEC, June 15-18, 705-714.
- Mallinckrodt Chemicals (2008) - Ficha de dados de segurança do ferrocianeto de potássio. Versão de 18 de Dezembro de 2009, <http://www.jtbaker.com/msds/englishhtml/p5763.htm>
- Malta Focal Point (2007) – Ilhas maltesas. Versão de 26 de Junho de 2009, <http://www.emwis-mt.org/>
- Margalha M (1997) - O uso da cal em argamassas no Alentejo. Dissertação de mestrado em recuperação do património arquitectónico e paisagístico. Évora, Universidade de Évora.
- Marrocchi A, Taticchi A, Broggi A, Minuti L, Santarelli ML (2005) - New products for the inhibition of salt efflorescences in masonries. In Proc. Seminário sais solúveis em argamassas de edifícios antigos. Danos, processos e soluções, LNEC, 14-15 Fevereiro, 79-86. Lisboa, LNEC, 2006. Publicação CS 32.
- Marrocchi A, Taticchi A, Minuti L, Broggi A, Santarelli ML (2006a) - Inibitori della crescita di cristalli di solfato di sodio in materiali lapidei 1. Science and technology for cultural heritage, 15 (1-2), 101-108.
- Marrocchi A, Taticchi A, Santarelli ML, Minuti L, Broggi A, Garibaldi V (2006b) - Acidi organici quali inibitori della cristallizzazione di sali nei materiali lapidei. 2. Science and technology for cultural heritage, 15 (1-2), 109-114.
- Marrocchi A, Taticchi A, Santarelli ML, Broggi A, Minuti L, Librando V (2006c) - Acidi organici quali inibitori della cristallizzazione del cloruro di sodio e di miscele cloruro di sodio-solfato di sodio nei materiali lapidei porosi. 3. Science and technology for cultural heritage, 15 (1-2), 115-122
- Marrocchi A, Taticchi A, Orrù M, Minuti L, Santarelli ML, Librando V (2006d) - Inibitori organici della cristallizzazione salina nei materiali lapidei porosi. 4. Science and technology for cultural heritage, 15 (1-2), 143-150.

Marrocchi A (2008) - Comunicação pessoal relativa à preparação das soluções de ácido cítrico e fosfocítrico.

Massari G, Massari I (1993) - Damp Buildings – Old and New. ICCROM, Rome. ISBN 92-9077-111-9.

Menezes RR, Ferreira HS, Neves GA, Ferreira HC (2006) - Sais solúveis e eflorescência em blocos cerâmicos e outros materiais de construção – revisão. *Cerâmica* 52, 37-49.

Merck Portugal (2010) – Preço e ficha de dados de segurança do ácido cítrico anidro para síntese. No. de catálogo: 818707.

Mifsud T, Cassar J (2006) - The treatment of weathered Globigerina Limestone: the surface conversion of calcium carbonate to calcium oxalate. In Proc. of the International Heritage, Weathering and Conservation. Taylor & Francis Group, London, ISBN 0-415-41272-2, 727-734.

Napier J (1884) - Phospho-citric acid, a preparation to supersede citric and tartaric acids in mineral waters. *Analyst* 9, 172.

Nunes L (2009, 2010) - Comunicação pessoal relativa à toxicidade.

Oliveira C (1996) - A influência da difusão ao vapor das pinturas no comportamento à humidade das paredes. Dissertação de mestrado em Construção de Edifícios. Porto, FEUP.

Ouyang J-M, Deng S-P (2003) - Controlled and uncontrolled crystallization of calcium oxalate monohydrate in the presence of citric acid. *Dalton*, The Royal Society of Chemistry, 2846-2851

Pardo E (2007) - Factores y mecanismos de deterioro del patrimonio monumental. Seminario: SALTCONTROL, Universidade de Granada-IAPH. Consejería de Cultura.

Petkovic J, Huinink HP, Pel L, Kopinga K, van Hees RPJ (2007) - Salt transport in plaster/substrate layers. *Materials and Structures*, 40:475-490.

Pinto Santana A (2002) - Conservação de pedras carbonatadas. Estudo e selecção de tratamentos. Tese de Doutoramento. Lisboa, IST, 21-23

Rijniers LA (2004) - Salt crystallization in porous materials: an NMR study. PhD thesis, Technical University of Eindhoven, The Netherlands.

RILEM TC 25-PEM (1980) - Recommended tests to measure the deterioration of stone and to assess the effectiveness of treatment methods, *Materials and Structures* 13, 191-195 (test no. I.5 “Pore-size distribution (mercury porosimeter)”, 197-199 (test No. II.2 “Coefficient of water vapour conductivity”), 204-207 (test No. II.5 “Evaporation curve”), 209 (test No. II.6 “Water absorption coefficient (capillarity)”). Paris.

Rodrigues JD, Gonçalves TD (2005) - Sais solúveis nas construções históricas: Introdução e relato sumário *In Proc. Seminário sais solúveis em argamassas de edifícios antigos. Danos, processos e soluções*, LNEC, 14-15 Fevereiro, 1-13. Lisboa, LNEC, 2006. Publicação CS 32.

- Rodriguez-Navarro C, Doehne E (1999) – Salt weathering: influence of evaporation rate, supersaturation and crystallization pattern. *Earth Surf Processes Landf* 24, 191-209.
- Rodriguez-Navarro C, Doehne E, Sebastian E (2000) - How does sodium sulfate crystallize? Implications for the decay and testing of building materials. *Cement and Concrete Research* 30, 1527-1534.
- Rodriguez-Navarro C, Fernandez LL, Doehne E, Sebastian E (2002) - Effects of ferrocyanide ions on NaCl crystallization in porous stone. *Journal of Crystal Growth* 243, 503-516.
- Rothert E, Eggers T, Cassar J, Ruedrich J, Fitzner B, Siegesmund S (2007) - Stone properties and weathering induced by salt crystallization of Maltese Globigeina Limestone. Geological Society, London, Special Publications, 271, 189-198.
- Ruedrich J, Siegesmund S (2007) - Salt and ice crystallisation in porous sandstones. *Environ Geol*, 52:225-249.
- Ruiz-Agudo E, Rodriguez-Navarro C, Sebastián-Pardo E (2006) - Sodium sulfate crystallization in the presence of phosphonates: implications in ornamental stone conservation. *Crystal Growth & Design*, Vol. 6, No. 7, 1575-1583.
- Ruiz-Agudo E, Mees F, Jacobs P, Rodriguez-Navarro C (2007a) - The role of saline solution properties on porous limestone salt weathering by magnesium and sodium sulfates. *Environ Geol*, 52:269-281.
- Ruiz-Agudo E (2007b) - Prevención del daño debido a la cristalización de Sales en el patrimonio histórico construído mediante el uso de inhibidores de la cristalización. Tesis Doctoral. Granada.
- Ruiz-Agudo E, Putnis CV, Rodriguez-Navarro C (2008) - Interaction between epsomite crystals and organic additives. *Crystal Growth & Design*, Vol. 8, No. 8, 2665-2673.
- Schoolnet (2009) – Geologia das ilhas maltesas. Versão de 26 de Junho de 2009, schoolnet.gov.mt/active/PPP/Malta_Geology
- Science Lab (2008) - Ficha de dados de segurança do ferrocianeto de sódio. Versão de 18 de Dezembro de 2009, http://www.sciencelab.com/xMSDS-Sodium_ferrocyanide-9924987; Ficha de dados de segurança do ácido fosfórico. Versão de 18 de Dezembro de 2009, http://www.sciencelab.com/xMSDS-Phosphoric_acid_85_-9927393
- Selwitz C, Doehne E (2002) - The evaluation of crystallization modifiers for controlling salt damage to limestone. *Journal of Cultural Heritage*. Volume 3, Issue 3, 205-216.
- Sneath R, Wendler E (1997) - Moisture cycles and sandstone degradation. In Baer NS, Sneath R (ed.) *Saving our architectural heritage: the conservation of historic stone structures*, Elsevier, Chichester, UK, 7-24.
- Sousa Coutinho A (1988) *Fabrico e Propriedades do Betão*. Volume 1. 2ª Edição. Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa.

Sousa Coutinho J (2002) - Cal aérea e cal hidráulica. Ciências de Materiais - 1ª parte. Versão de 25 de Junho de 2009, http://civil.fe.up.pt/pub/apoio/ano1/CienciaDosMateriais/apontamentos/teorica_2002_2003/JSC_031a043.pdf

Sousa P (2009) - Comunicação pessoal relativa à estrutura molecular dos ácidos cítrico e fosfocítrico.

Sousa V, Pereira F, Brito J (2005) - Rebocos tradicionais. Principais causas de degradação. Versão de 25 de Junho de 2009, http://www.civil.uminho.pt/cec/revista/Num23/n_23_pag_05-18.pdf

Steiger M (2005) – Crystal growth in porous materials-I: The crystallization pressure of large crystals. *Journal of Crystal Growth* 282, 455-469.

Steiger M (2007) - Salt damage in porous materials: influence of metastable equilibria. Prevention of salt damage to the built cultural heritage by the use of crystallisation inhibitors. Salt Damage Congress, Ghent, May 9-11.

Strege C (2004) - On (pseudo-)polymorphic phase transformations. Phd thesis, Martin Luther University, Germany.

Theoulakis P, Moropoulou A (1999) - Salt crystal growth as weathering mechanism of porous stone on historic masonry. *Journal of Porous Materials* 6, 345-358.

Tew WP, Mahle C, Benavides J, Howard JE, Lehninger AI (1980) - Synthesis and characterization of phosphocitric acid, a potent inhibitor of hydroxylapatite crystal growth. *Biochemistry* 19, 1983-1988.

Van TT, Beck K, Al-Mukhtar M (2007) - Accelerated weathering tests on two highly porous limestones. *Environ Geol*, 52:283-292.

Veiga MR (2006) - Intervenções em revestimentos antigos: conservar, substituir ou... destruir. Versão de 25 de Junho de 2009, http://conservarcal.lnec.pt/pdfs/patorreb_MatConst_Rveiga.pdf

Wikipedia (2009) - Citric Acid. Versão de 25 de Maio de 2009, http://en.wikipedia.org/wiki/Citric_acid; Crystallization. Versão de 15 de Setembro de 2009, <http://en.wikipedia.org/wiki/Crystallization>

Woolfitt C (2008) - Sais solúveis em alvenarias. Tradução por Araújo A. Versão de 24 de Junho de 2009, <http://www.quintacidade.com/wp-content/uploads/2008/06/sais-soluveis-em-alvenarias.pdf>

Zehnder K, Arnold A (1989) - Crystal growth in salt efflorescence. *Journal of Crystal Growth*, 512-521.

Anexo I – Resultados das massas volúmicas, porosidade e teor máximo de água

Seguidamente são apresentados os resultados individuais dos provetes de argamassa de cal aérea e de pedra de Malta que originaram os valores médios descritos na secção 3.3.3.

Tabela I.1 - Massa volúmica real, massa volúmica aparente e massa volúmica aparente saturada, da argamassa de cal aérea (A) e da pedra de Malta (P).

Provete Nº	M. V. Real γ_{real} [kg/m ³]			M.V.Aparente $\gamma_{aparente}$ [kg/m ³]			M.V.Aparente Saturada $\gamma_{apar.saturada}$ [kg/m ³]		
	Individual	Médio	DP	Individual	Médio	DP	Individual	Médio	DP
A 5-5	2589	2588	0,58	1765	1768	2,89	2084	2085	1,29
A 5-8	2588			1772			2087		
A 5-10	2588			1768			2085		
P M-1	2694	2697	2,89	1720	1711	7,35	2081	2077	3,7
P M-2	2701			1702			2072		
P M-3	2697			1711			2077		

Tabela I.2 - Porosidade e teor máximo de água da argamassa de cal aérea (A) e da pedra de Malta (P).

Provete Nº	Porosidade P (%)			Teor Máx. Água $T_{máx}$ (%)		
	Individual	Médio	DP	Individual	Médio	DP
A 5-5	31,8	31,7	0,13	18	17,9	0,08
A 5-8	31,5			17,8		
A 5-10	31,7			17,9		
P M-1	36,2	36,6	0,33	21	21,4	0,29
P M-2	37			21,7		
P M-3	36,6			21,4		

Anexo II – Resultados da permeabilidade ao vapor de água

Seguidamente são apresentados os resultados individuais dos provetes de argamassa de cal aérea e de pedra de Malta que originaram os valores médios descritos na secção 3.3.5.

Tabela II.1 – Taxas de difusão (G) da argamassa de cal aérea (A) e da pedra de Malta (P)

Provete Nº	Coeficiente de permeabilidade (G)		
	Individual	Médio	DP x 10 ⁻⁴
A 4-1	0,0051	0,0054	3,79
A 4-11	0,0051		
A 4-14	0,0059		
P 2	0,0039	0,004	1,00
P 5	0,0041		
P 18	0,0041		

Tabela II.2 - Permeabilidade ao vapor de água π e espessura da camada de ar equivalente S_d da argamassa de cal aérea (A) e da pedra de Malta (P)

Provete Nº	$\pi \times 10^{-11}$ (g/m.Pa.h)			S_d (m)		
	Individual	Médio	DP	Individual	Médio	DP
A 4-1	2,10	2,23	0,16	0,46	0,44	0,03
A 4-11	2,10					
A 4-14	2,43					
P 2	1,71	1,71	0,05	0,57	0,57	0,02
P 5	1,72					
P 18	1,79					

Anexo III – Resultados da absorção de água por capilaridade

Seguidamente são apresentados os resultados individuais dos provetes de argamassa de cal aérea e de pedra de Malta que originaram os valores médios descritos na secção 3.6.1, 3.7.2 e 3.7.5, respectivamente.

Tabela III.1 - Coeficiente de capilaridade da argamassa de cal aérea (A) para a água e soluções salinas, sem modificador (secção 3.6.1)

	Provete Nº	Coeficiente de capilaridade (kg.m ⁻² .h ^{-0,5})		
		Individual	Médio	DP
		SEM MODIFICADOR		
Água	A 6-8	11,6	10,2	1,05
	A 6-9	10,7		
NaCl	A 4-7	10,4	9,9	0,39
	A 4-9	9,5		
	A 4-12	9,7		
Na ₂ SO ₄	A 5-17	9,3	9,2	0,37
	A 6-1	9,4		
	A 6-3	9,5		

Tabela III.2 - Coeficiente de capilaridade da argamassa de cal aérea (A) e da pedra de Malta (P) para a água e soluções salinas, sem modificador (secção 3.7.2)

		Provete Nº	Coeficiente de capilaridade (kg.m ⁻² .h ^{-0,5})		
			Individual	Médio	DP
			SEM MODIFICADOR		
Argamassa de Cal Aérea	Água	A 2-6	11,0	10,7	0,39
		A 2-12	10,7		
		A 3-1	11,3		
	NaCl	A 1-2	9,5	9,8	1,24
		A 2-3	8,2		
		A 3-7	8,4		
	Na ₂ SO ₄	A 2-9	8,6	8,6	0,12
		A 2-14	8,4		
		A 3-5	8,6		
Pedra de Malta	Água	P 20	8,2	9,0	0,88
		P 23	7,7		
		P 28	9,0		
	NaCl	P 10	10,3	8,3	1,45
		P 21	6,9		
		P 25	7,7		
	Na ₂ SO ₄	P 4	5,4	6,5	0,79
		P 17	5,7		
		P 27	6,3		

Tabela III.3 - Coeficiente de capilaridade da argamassa de cal aérea (A) e da pedra de Malta (P) para a água e soluções salinas, com ácido cítrico

(modificadores com concentração de $10^{-4}M$ e aplicados por absorção capilar)

		Provete N°	Coeficiente de capilaridade ($kg.m^{-2}.h^{-0,5}$)		
			Individual	Médio	DP
			ÁCIDO CÍTRICO ($10^{-4}M$)		
<u>Argamassa de Cal Aérea</u>	Água	A 2-5	10,1	10,3	0,71
		A 3-10	9,6		
		A 3-11	9,3		
	NaCl	A 1-1	9,2	8,9	0,39
		A 3-12	9,0		
		A 3-16	9,5		
	Na ₂ SO ₄	A 1-8	9,1	9,1	0,21
		A 1-13	8,8		
		A 2-16	9,3		
<u>Pedra de Malta</u>	Água	P 15	9,0	8,7	0,8
		P 16	7,9		
		P 30	7,6		
	NaCl	P 8	6,5	7,3	0,99
		P 26	6,5		
		P 29	8,6		
	Na ₂ SO ₄	P 7	6,4	6,2	0,53
		P 13	5,8		
		P 24	5,4		

Tabela III.4 - Coeficiente de capilaridade da argamassa de cal aérea (A) e da pedra de Malta (P) para a água e soluções salinas com, ácido fosfocítrico

(modificadores com concentração de $10^{-4}M$ e aplicados por absorção capilar)

		Provete N°	Coeficiente de capilaridade ($kg.m^{-2}.h^{-0,5}$)		
			Individual	Médio	DP
			ÁCIDO FOSFOCÍTRICO ($10^{-4}M$)		
<u>Argamassa de Cal Aérea</u>	Água	A 1-12	10,3	10,0	0,81
		A 2-17	8,9		
	NaCl	A 1-4	10,6	9,7	0,85
		A 1-5	10,3		
<u>Pedra de Malta</u>	Água	P 11	6,5	7,5	0,91
		P 14	8,3		
	NaCl	P 12	7,3	7,4	0,22
		P 22	7,1		

Tabela III.5 - Coeficiente de capilaridade da argamassa de cal aérea (A) e da pedra de Malta (P) para a água e soluções salinas, sem modificador (secção 3.7.5)

		Provete Nº	Coeficiente de capilaridade ($\text{kg.m}^{-2}.\text{h}^{-0,5}$)		
			Individual	Médio	DP
			SEM MODIFICADOR		
<u>Argamassa de Cal Aérea</u>	NaCl	A 2-5	7,4	7,2	0,17
		A 3-10	7,1		
		A 3-11	7		
	Na ₂ SO ₄	A 2-6	9,2	9,1	0,29
		A 2-12	9,4		
		A 3-1	8,7		
<u>Pedra de Malta</u>	NaCl	P 15	2,3	1,9	0,29
		P 16	1,8		
		P 30	1,6		
	Na ₂ SO ₄	P 20	7,1	6,7	1,08
		P 23	7,6		
		P 28	5,1		

Tabela III.6 - Coeficiente de capilaridade da argamassa de cal aérea (A) e da pedra de Malta (P) para a água e soluções salinas com, ácido cítrico

(modificadores com concentração de 10^{-4}M e aplicados por pulverização)

		Provete Nº	Coeficiente de capilaridade ($\text{kg.m}^{-2}.\text{h}^{-0,5}$)		
			Individual	Médio	DP
			ÁCIDO CÍTRICO (10^{-4}M)		
<u>Argamassa de Cal Aérea</u>	NaCl	A 1-6	6,4	6,3	0,14
		A 1-10	6,5		
		A 1-17	6,2		
	Na ₂ SO ₄	A 1-11	7,3	7,2	0,98
		A 1-15	7,1		
		A 2-8	5,5		
<u>Pedra de Malta</u>	NaCl	P 2	6,9	4,1	1,98
		P 5	2,6		
		P 18	2,8		
	Na ₂ SO ₄	P 1	3,3	4,1	0,57
		P 6	4,5		
		P 9	4,5		

Tabela III.7 - Coeficiente de capilaridade da argamassa de cal aérea (A) e da pedra de Malta (P) para a água e soluções salinas com, ácido fosfocítrico

(modificadores com concentração de $10^{-4}M$ e aplicados por pulverização)

		Provete Nº	Coeficiente de capilaridade ($kg.m^{-2}.h^{-0,5}$)		
			Individual	Médio	DP
		ÁCIDO FOSFOCÍTRICO ($10^{-4}M$)			
<u>Argamassa de Cal Aérea</u>	NaCl	A 1-9	6,4	6,4	0
		A 3-4	6,4		
<u>Pedra de Malta</u>	NaCl	P 3	2,6	2,8	0,25
		P 19	3,1		

Anexo IV – Resultados da evaporação em superfícies livres das soluções

Seguidamente são apresentadas as taxas de evaporação das soluções ensaiadas, para duas alturas de líquido (0,5 cm e 0,8 cm).

Tabela IV.1- Taxas de evaporação ($\text{g}/\text{mm}^2\cdot\text{h}$) de superfícies livres das soluções, para duas alturas de líquido (0,5cm e 0,8 cm) e para uma concentração dos modificadores de cristalização de 10^{-5}M , com indicação do valor do coeficiente de determinação R^2

	ALTURA DE LÍQUIDO	
	0,5 cm	0,8 cm
Água sem modificador	-0,0064 $R^2=0.9998$	-0,0069 $R^2=0.9997$
Água com Cítrico	-0,0060 $R^2=0.9993$	-0,0068 $R^2=0.999$
Água com Fosfocítrico	-0,0055 $R^2=0.9992$	-0,0071 $R^2=0.9993$
NaCl sem modificador	-0,0054 $R^2=0.9996$	-0,0067 $R^2=0.9995$
NaCl com Cítrico	-0,0058 $R^2=0.9987$	-0,0053 $R^2=0.998$
NaCl com Fosfocítrico	-0,0053 $R^2=0.9986$	-0,0057 $R^2=0.9993$
Na_2SO_4 sem modificador	-0,0065 $R^2=0.9977$	-0,0076 $R^2=0.9983$
Na_2SO_4 com Cítrico	-0,0067 $R^2=0.9992$	-0,0062 $R^2=0.999$
Na_2SO_4 com Fosfocítrico	-0,0072 $R^2=0.9996$	-0,0056 $R^2=0.9978$