

DEPARTAMENTO DE MATERIAIS Núcleo de Materiais Pétreos e Cerâmicos

Proc. 0205/11/16157

MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO POROSOS

Avaliação do teor de sal através do teor de humidade higroscópica (HMC)

Lisboa • Dezembro de 2010

I&D MATERIAIS

RELATÓRIO 437/2010 - NPC

MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO POROSOS

AVALIAÇÃO DO TEOR DE SAL ATRAVÉS DO TEOR DE HUMIDADE HIGROSCÓPICA (HMC)

RESUMO

Este relatório apresenta um método para aferir o teor de sal de materiais de construção porosos, como a pedra, as argamassas e os materiais cerâmicos, através do seu teor de humidade higroscópico (HMC). O método, que se baseia em trabalho de investigação prévio, é aqui detalhadamente apresentado, sob a forma de protocolo de ensaio.

POROUS BUILDING MATERIALS

ASSESSMENT OF THE SALT CONTENT THROUGH THE HYGROSCOPIC MOISTURE CONTENT (HMC)

ABSTRACT

This report presents a method to assess the salt content of porous building materials, such as stone, mortars and ceramic materials, through their hygroscopic moisture content (HMC). The method, which is based on previous research, is written as a comprehensive test protocol.

ii Proc.º 0205/11/17685

ÍNDICE DE TEXTO

	Pág.
1 - OBJECTO	1
2 - TERMINOLOGIA, DEFINIÇÕES E ABREVIATURAS	2
3 - RESUMO DO PROCESSO	3
4 - EQUIPAMENTOS, APARELHOS E UTENSÍLIOS	4
5 - AMOSTRAS E PROVETES	6
5.1 - Amostras	6
5.2 - Provetes do material em análise	6
5.3 - Provetes de referência	7
5.4 - Massa dos provetes	7
6 - DETERMINAÇÃO DO HMC	8
6.1 - Preparação dos provetes do material em análise	8
6.2 - Preparação dos provetes de referência	9
6.3 - RECIPIENTES	9
6.4 - Condições de ensaio	10
6.5 Procedimento	10
6.6 - Cálculo do HMC	11
7 - AVALIAÇÃO DO TEOR DE SAL	11
7.1 - EQUAÇÃO DE CORRELAÇÃO HMC / TEOR DE SAL	11
7.2 - Avaliação do teor de sal	12
7.3 - CÁLCULO DO TEOR DE SAL A PARTIR DO HMC DOS PROVETES DE REFERÊNCIA	14
7.4 - CÁLCULO DO TEOR DE SAL A PARTIR DE PARÂMETROS TERMODINÂMICOS	14
8 - AFERIÇÃO DAS CONDIÇÕES TERMOHIGROMÉTRICAS NA CÂMARA CLIMÁ	ГІСА 16
8.1 - HOMOGENEIDADE ESPACIAL DAS CONDIÇÕES TERMOHIGROMÉTRICAS	16
8.2 - Valor actual da HR	17
9 - RELATÓRIO DO ENSAIO	18
10 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	20

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Fig. 1 - Exemplo: HMC do cloreto de sódio (NaCl) em função da HR. Obtido a partir de valores tabelados de actividade da água [2]	5
Fig. 2 - Variação do HMC de um material com o seu teor de sal	12

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela I - Actividade da água de soluções aquosas de cloreto de sódio (NaCl) a 25ºC	15
Tabela II - Coeficiente esteguiométrico de alguns sais	16

vi Proc.º 0205/11/17685

1 - OBJECTO

Este relatório apresenta um método para avaliar o teor de sal de materiais de construção porosos, como a pedra, as argamassas ou os materiais cerâmicos, a partir da determinação do seu teor de humidade higroscópica (HMC).

Esta avaliação é possível uma vez que [1, 2]:

- i) O HMC dos sais solúveis é muito mais elevado do que o da generalidade dos materiais porosos de construção;
- ii) O HMC aumenta linearmente com o teor de sal do material.

O método aplica-se a amostras contaminadas com sais solúveis de natureza conhecida obtidas, por exemplo, de materiais sujeitos a ensaios laboratoriais. É também aplicável a amostras potencialmente contaminadas com sais solúveis cuja natureza se desconhece, como acontece com a generalidade das amostras colhidas em obra.

Dependendo da composição química do sal presente e de esta ser ou não conhecida, poderá ser possível uma determinação em termos absolutos do teor de sal ou somente uma avaliação relativa, em certos casos apenas aproximada, deste teor para um grupo de provetes.

<u>Nota 1</u>: O método HMC é aqui publicado pela primeira vez sob a forma de procedimento experimental. Por esta razão, o LNEC aceita e agradece comentários de utilizadores, que podem ser enviados por correio electrónico para <u>teresag@lnec.pt</u>. Estes comentários serão tidos em conta em futuras edições.

2 - TERMINOLOGIA, DEFINIÇÕES E ABREVIATURAS

No âmbito desta especificação aplicam-se os seguintes termos, definições e abreviaturas:

HMC

Teor de humidade higroscópica. Corresponde ao teor de humidade que, no equilíbrio, o material contém quando sujeito a determinadas condições de temperatura e humidade relativa do ar. A abreviatura HMC é proveniente da expressão inglesa *hygroscopic moisture content*.

HR

Humidade relativa do ar

HREQ

Humidade relativa de equilíbrio de um sal. Corresponde ao valor da HR para a qual o sal atrai do ar a quantidade de humidade necessária à formação de uma solução saturada. Quando a HR está abaixo deste valor, não ocorre absorção higroscópica de humidade pelo sal. Quando a HR está acima da HR^{EQ}, o sal absorve uma quantidade de humidade crescente com o valor da HR, formando uma solução diluída. A 100% de HR, a quantidade de água absorvida pelo sal tende para infinito, o que corresponde à formação de uma solução infinitamente diluída. Dependendo do tipo de sal, a HR^{EQ} poderá variar mais ou menos significativamente com a temperatura.

valor-alvo (da temperatura ou da HR)

Valor da temperatura ou da HR que se pretende atingir. Equivale à designação inglesa "set point", que é utilizada em muitas câmaras climáticas.

valor actual (da temperatura ou da HR)

Valor da temperatura ou da HR que efectivamente ocorre na câmara climática.

amostra

Unidade ou conjunto de unidades da mesma natureza, considerados representativos de um determinado material, que dão entrada num laboratório para efeitos de realização de ensaios.

provete

Unidade retirada de uma amostra, sobre a qual se realizam um ou mais ensaios.

actividade da água (a_w)

A actividade da água de uma solução corresponde à relação entre a pressão do vapor de água acima de uma superfície livre da solução e a pressão do vapor de água acima de uma superfície livre de água pura. A actividade da água é uma grandeza adimensional que varia de 0 a 1 e se designa geralmente a_w (do inglês *water activity*). Existem na literatura tabelas de valores da actividade da água de soluções salinas determinados experimentalmente a diferentes temperaturas.

coeficiente osmótico (**Φ**)

O coeficiente osmótico é uma grandeza adimensional que exprime o desvio da solução relativamente ao comportamento ideal. Há tabelas de valores experimentais do coeficiente osmótico de soluções salinas a diferentes temperaturas. Este coeficiente, que geralmente se designa Φ , relaciona-se com a actividade da água a_w através da equação $\ln a_w = -\Phi$. M_w . ν .m, onde M_w (kg/mol) é a massa molar da água, m (mol/kg) a molalidade da solução e ν o coeficiente estequiométrico.

coeficiente estequiométrico (ν)

O coeficiente estequiométrico, aqui designado ν , é uma grandeza adimensional que expressa, em sentido lato, o número de moles de iões produzido quando uma mole de moléculas de soluto se dissocia. Por exemplo, no caso da dissolução de cloreto de sódio (NaCl) em água, ν =2, o que corresponde à produção de uma mole de iões Na⁺ e uma mole de iões Cl⁻.

molalidade (m)

A molalidade m é uma unidade de concentração que expressa o número de moles de soluto dissolvido num quilograma de solvente (mol/kg).

3 - RESUMO DO PROCESSO

O método inclui em primeiro lugar a determinação do HMC do material em análise. Utilizamse provetes previamente secos em estufa que são submetidos a condições seleccionadas de temperatura e HR dentro de uma câmara climática. Os provetes são periodicamente pesados, correspondendo o HMC ao teor de água que o material possui em condições de equilíbrio. O HMC é utilizado para estimar o teor de sal do material. Dependendo da composição química do sal presente e de esta ser ou não conhecida, poderá ser possível: (i) uma determinação em termos absolutos do teor de sal, com base numa recta de correlação HMC / teor de sal que é obtida a partir de provetes de referência ou de parâmetros termodinâmicos $(a_w \text{ ou } \Phi)$; (ii) uma avaliação relativa, em certos casos apenas aproximada, deste teor para um grupo de provetes.

Podem usar-se provetes de referência para avaliar a homogeneidade espacial das condições ambientes e para estimar o valor actual da HR no interior da câmara climática.

4 - EQUIPAMENTOS, APARELHOS E UTENSÍLIOS

 a) Câmara condicionada de temperatura e HR. A gama dos valores da temperatura e da HR deve ser adequada às condições de ensaio definidas.

Nota 2: Uma das questões mais críticas do presente método de ensaio diz respeito à exactidão dos valores de temperatura e HR na câmara climática. A extrema sensibilidade do HMC dos sais solúveis às condições ambientes, particularmente a HR, faz com que pequenas flutuações nestas condições possam resultar em variações muito significativas nos valores do HMC, influência que é tanto maior quanto mais elevada for a HR. Por exemplo para o caso do cloreto de sódio (NaCl), uma flutuação da HR de ± 1% em torno dos 95%, pode corresponder, a 20°C, a uma variação de aproximadamente 40% no HMC das amostras [2]. Isto deve-se ao facto de o HMC dos sais solúveis aumentar exponencialmente com a HR do ar, tendendo para infinito quando a HR é de 100% (Fig. 1). Por esta razão, a exactidão dos valores dos parâmetros ambientais indicadoa para a generalidade das câmaras climáticas, nomeadamente da HR (da ordem dos ±2% HR), não é suficiente para o presente ensaio. Não obstante, o método proposto é em geral viável uma vez que: (i) a efectiva flutuação das condições ambientes nas câmaras climáticas é, para condições de temperatura e HR constantes como as utilizadas neste ensaio, normalmente muito inferior aos valores máximos indicados pelos fabricantes; (ii) os métodos de cálculo do teor de sal referidos no presente documento são, na prática, independentes dos valores dos parâmetros ambientais (caso da avaliação relativa descrita na secção 7.2 e do método de cálculo do teor de sal a partir de provetes de referência descrito na secção 7.3) ou podem, se a temperatura na câmara não suscitar dúvidas, admitir o controlo da HR através de provetes de referência (caso do método de cálculo do teor de sal a partir de parâmetros termodinâmicos descrito na secção 7.4).

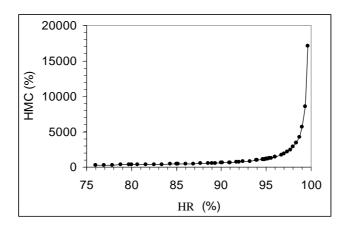


Figura 1 – Exemplo: HMC do cloreto de sódio (NaCl) em função da HR.

Obtido a partir de valores tabelados de actividade da água [3].

- b) Balança com resolução adequada à massa dos provetes a testar. Para provetes com massa igual ou superior a 0,5 g, uma resolução de 0,001g é suficiente.
- c) Estufa ventilada (para secagem de materiais a 60°C).
- d) Recipientes de pequena dimensão (um por provete). O material constituinte dos recipientes deve ser quimicamente inerte face ao tipo de sais testados. Caixas de Petri de vidro são uma alternativa geralmente adequada.
- e) Almofariz de ágata ou outro equipamento ou utensílios adequados para efectuar a desagregação ou moagem do material constituinte das amostras (utilização eventual).
- f) Equipamento e utensílios para redução do tamanho de amostras granulares ou em pó (utilização eventual), por exemplo, através de um dos métodos indicados na norma NP EN 932-2:2002 [4].

5 - AMOSTRAS E PROVETES

5.1 - Amostras

Sempre que possível, as amostras devem ser colhidas em triplicado. Esta recomendação não poderá muitas vezes ser seguida, nomeadamente quando a distribuição de sal no material amostrado tenha decorrido de processos de secagem, casos em que a variação do teor de sal pode ser significativa mesmo para amostras colhidas em zonas muito próximas.

O material pode ser testado tal e qual ou após desagregação (material na forma granular) ou, ainda, após moagem (material em pó). O equilíbrio higroscópico atinge-se em geral mais rapidamente para materiais granulares ou em pó, que podem ser espalhados no recipiente de ensaio, aumentando deste modo a área de contacto com o ambiente. Assim, em particular quando a quantidade de sal presente no material for elevada, caso em que o ensaio de determinação do HMC poderá demorar até várias semanas, será vantajoso efectuar a prévia desagregação ou moagem deste. Outra vantagem é a possibilidade, referida na próxima secção, de dividir ou efectuar a redução do tamanho da amostra sem comprometer a representatividade.

5.2 - Provetes do material em análise

O número de provetes a extrair de cada amostra deve ser adaptado a cada situação concreta. Quando a massa total de uma amostra granular ou em pó for excessiva ou se pretenda extrair mais do que um provete da amostra deve utilizar-se um método de redução adequado, por exemplo, um dos métodos indicados na norma NP EN 932-2 [4].

Nota 3: A experiência já existente com o presente método de determinação do HMC indica que é possível obter resultados consistentes mesmo utilizando amostras únicas e um só provete por amostra [5, 6]. No caso de amostras colhidas sequencialmente a diferentes alturas ou profundidades para obtenção de perfis de distribuição do HMC, em paredes de edifícios [7 e 8, por exemplo] ou de materiais previamente submetidos a ensaios laboratoriais de cristalização, a consistência dos resultados individuais pode ser indirecta e qualitativamente aferida analisando-os como um conjunto que deve traduzir um processo coerente de distribuição de sal no material amostrado.

5.3 - Provetes de referência

A utilização de provetes de referência, cujo HMC é determinado em simultâneo com o do material em análise, é feita quando for necessário:

a) determinar experimentalmente uma recta de correlação HMC / teor de sal

Utilizam-se provetes de referência constituídos por sal de tipo idêntico ao presente no material em análise e, eventualmente, provetes de referência ("brancos") do material não-contaminado com sal. Utilizam-se pelo menos três provetes de referência de cada tipo.

b) avaliar as condições ambientes na câmara climática onde se processa o ensaio

Para aferir a homogeneidade espacial das condições climáticas na câmara, utilizam-se provetes de referência de sal. Deve preferencialmente utilizar-se sal idêntico ao que contamina o material em análise, caso este seja conhecido e esteja disponível. O número de provetes de referência a usar deve ser definido em função da dimensão da zona da câmara a aferir, não devendo ser inferior a três.

Para verificar se o valor actual da HR no interior da câmara corresponde ao valor-alvo, utilizam-se três provetes de referência de um sal com propriedades termodinâmicas $(a_w \text{ ou } \Phi \text{ à temperatura do ensaio})$ conhecidas.

<u>Nota 4</u>: Tal como indicado em 8.2, apenas é possível avaliar se a HR no interior da câmara corresponde à que se pretende quando for razoável admitir que a temperatura na câmara está conforme com o valor pretendido. É favorável a utilização de provetes de referência de um sal (como o cloreto de sódio – NaCl) cujo HMC seja pouco sensível às variações de temperatura.

5.4 - Massa dos provetes

A massa dos provetes a submeter ao ensaio de determinação do HMC não obedece a limites rígidos. É conveniente que esta massa seja tão reduzida quanto possível, uma vez que a massa determina a duração do ensaio, o que poderá ser particularmente relevante para materiais com teor de sal significativo e para os provetes de referência constituídos apenas por sal. Deve contudo garantir-se que a massa dos provetes é suficiente para evitar problemas: (i) decorrentes de uma eventual falta de representatividade do provete em relação ao material

constituinte da amostra; (ii) associados a uma excessiva incerteza do procedimento experimental, que pode ser significativa quando a quantidade de água higroscópica nos provetes é muito baixa, tendo como resultado a ocorrência de valores do HMC incrementados.

A título indicativo, recomenda-se que a massa dos provetes seja aproximadamente a seguinte:

- Provetes do material em análise e provetes de referência do material não-contaminado:
 1g a 2g, para casos correntes de materiais na forma granular ou em pó; os provetes constituídos por fragmentos do material intacto terão em geral massa superior.
- Provetes de referência de sal: 0,5g

6 - DETERMINAÇÃO DO HMC

6.1 - Preparação dos provetes do material em análise

 Os provetes a submeter ao ensaio de determinação do HMC são extraídos de amostras do material em análise que pode apresentar-se sob a forma de fragmentos do material intacto, granular ou em pó.

<u>Nota 5</u>: As amostras colhidas por perfuração com berbequim [7 e 8, por exemplo], são constituídas por material na forma granular ou em pó.

- O material constituinte das amostras é, se necessário, desagregado ou moído, como referido em 5.1. A desagregação aplica-se em particular a materiais heterogéneos e de baixa resistência mecânica como as argamassas tradicionais, enquanto a moagem se aplica preferencialmente a materiais homogéneos ou de elevada resistência mecânica como as argamassas com elevada percentagem de cimento, a pedra e os materiais cerâmicos.
- Para amostras na forma granular ou em pó, os provetes que não compreendam a massa total da amostra devem ser extraídos com base num método de redução apropriado, tal como descrito em 5.2.

6.2 - Preparação dos provetes de referência

- O sal utilizado nos provetes de referência deve ser destorroado, se existirem aglomerações. Sais hidratáveis devem ser previamente secos em estufa, para garantir a sua presença na forma anidra, se for esta a situação pretendida.
- Para o material poroso não-contaminado deve ser efectuado o mesmo tipo de preparação e utilizado o mesmo método de extracção de provetes que o material em análise (ver 6.1).

6.3 - Recipientes

- Devem utilizar-se recipientes individuais semelhantes para todos os provetes.

<u>Nota 6</u>: Para casos correntes, utilizam-se frequentemente caixas de Petri (de vidro) com diâmetro interno da ordem dos 10 cm.

- A forma dos recipientes pode influenciar a cinética do processo de absorção de humidade, uma vez que pode interferir na velocidade de deslocação do ar junto aos provetes. Para recipientes altos e estreitos, o processo de absorção tenderá a ser mais lento e, portanto, a duração do ensaio a ser maior. A influência de eventuais variações da temperatura ou da HR do ambiente, que podem causar oscilação do HMC das amostras será, no entanto, atenuada. Opostamente, para recipientes razos (ex: caixas de Petri) o processo será mais rápido mas a influência de eventuais variações das condições ambientes no HMC poderá ser maior. Por estas razões, quando a exactidão requerida for elevada ou haja dúvidas quanto à estabilidade das condições ambientes na câmara, recomenda-se a realização de ensaios preliminares com recipientes de diferentes formatos.
- A utilização de recipientes cuja altura seja significativa relativamente às outras dimensões pode ser benéfica quando existam provetes de material em pó e a velocidade do ar no interior da câmara climática for relevante. Para conferir protecção relativamente à deslocação do ar, é também possível a utilização de caixas de maior dimensão, no interior das quais se colocam os recipientes individuais.

6.4 - Condições de ensaio

- A determinação do HMC deve ser feita utilizando uma câmara climática com controlo de temperatura e HR. O condicionamento com recurso a soluções salinas, por exemplo seguindo o método indicado na norma ASTM E104-02 [9], não é adequado uma vez que o sal presente nas amostras também pode influenciar as condições ambientes [10].
- O ensaio tem sempre que ser realizado sob condições de temperatura e HR para as quais ocorra deliquescência do sal, ou seja, tais que a HR do ar seja superior à HR^{EQ} do sal.

<u>Nota 7</u>: Quando não se conhece a natureza do sal ou mistura de sais potencialmente presente no material, a determinação do HMC faz-se frequentemente a 20°C e 96% HR.

6.5 Procedimento

- Determina-se a massa dos recipientes de ensaio.
- Colocam-se os provetes nos recipientes. Os provetes em pó ou na forma granular devem ser, tanto quanto possível, espalhados no fundo do recipiente.
- Secam-se os provetes numa estufa ventilada a 60°C, até massa constante. Considera-se atingida a massa constante quando a variação de massa entre duas pesagens efectuadas com intervalo de 24 horas for inferior a 0,1% da massa do provete.
- Colocam-se os provetes na câmara climática. Os valores-alvo de temperatura e HR são definidos de acordo com o exposto na secção 6.4.
- Os provetes de referência utilizados para determinação da recta de correlação HMC / teor de sal são colocados junto aos provetes do material em análise. Os provetes de referência utilizados para avaliar as condições ambientes na câmara climática são colocados nas zonas da câmara que se pretender avaliar. Os recipientes não devem impedir a circulação de ar através das prateleiras da câmara.
- Pesam-se periodicamente os provetes. É conveniente que os recipientes sejam tapados, ou colocados numa caixa que o possa ser, para minimizar a perda de humidade durante o período em que os provetes estão fora da câmara, devendo este período ser o mais reduzido possível.
- Os provetes permanecem na câmara climática até atingirem o teor de água correspondente ao equilíbrio higroscópico.

<u>Nota 8</u>: O tempo necessário para se atingir o equilíbrio higroscópico pode variar desde apenas alguns dias até várias semanas em função, principalmente, da quantidade e tipo de sal presente nos provetes. A título indicativo, sugere-se a realização de pesagens semanais até a massa começar a estabilizar e, posteriormente, de dois em dois dias.

 Considera-se atingido o equilíbrio quando a massa dos provetes for constante no tempo.

Nota 9: Nem sempre se consegue atingir uma situação de massa perfeitamente constante pois o HMC dos sais solúveis é muito sensível às condições ambientes. Assim, podem ocorrer variações do teor de humidade dos provetes simplesmente decorrentes das pequenas flutuações da temperatura ou, em especial, da HR que acontecem normalmente nas câmaras climáticas. Por esta razão, não é aplicável o critério acima indicado para aferir a estabilização da massa após secagem. No presente caso, a estabilização da massa dos provetes deve ser avaliada, em termos qualitativos, mediante observação visual de um gráfico que exprima a variação desta massa no tempo. Deve procurar distinguir-se a tendência global de aumento da massa decorrente do processo de absorção higroscópica de eventuais variações mais ou menos aleatórias devidas à flutuação das condições ambientes.

6.6 - Cálculo do HMC

O teor de humidade higroscópica (HMC) dos provetes é dado por:

$$HMC = 100 \frac{M_{h\text{\'u}mida} - M_{\text{sec }a}}{M_{\text{sec }a}} [\%]$$
 (1)

Sendo:

M_{seca} – Massa dos provetes após secagem em estufa ventilada a 60°C [g]

M_{húmida} – Massa dos provetes correspondente ao equilíbrio higroscópico [g]

7 - AVALIAÇÃO DO TEOR DE SAL

7.1 - Equação de correlação HMC / teor de sal

O HMC do material em análise pode, como decorre da Fig. 2, ser expresso como função linear do teor de sal:

$$HMC = \frac{HMC_s - HMC_M}{100} x + HMC_M [\%]$$
 (2)

Sendo:

x – o teor ponderal de sal do material em análise [%]

HMC_S – HMC do sal puro [%]

HMC_M – HMC do material não-contaminado [%]

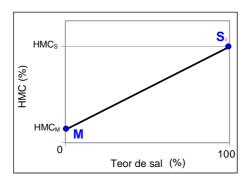


Figura 2 - Variação do HMC de um material com o seu teor de sal

7.2 - Avaliação do teor de sal

Dependendo da composição química do sal presente e de esta ser ou não conhecida, poderá ser possível uma determinação em termos absolutos do teor de sal ou uma avaliação relativa, em certos casos apenas aproximada, deste teor.

A - Avaliação do teor de sal em termos relativos

Uma avaliação relativa do teor de sal de vários provetes é possível seja qual for o tipo de de sal ou mistura de sais presente, mesmo que não se conheça a sua natureza. Assume-se que o HMC do material não-contaminado é nulo e que, portanto, o HMC do material em análise é directamente proporcional ao teor de sal.

<u>Nota 10</u>: O HMC da generalidade dos materiais de construção porosos é muito baixo face ao HMC dos sais solúveis, podendo ser desprezado numa grande parte dos casos práticos.

Em certos caso, podem existir diferenças na composição do sal ou mistura de sais de provete para provete. Nestas situações, a avaliação do teor de sal apenas é possível <u>em termos aproximados</u>, assumindo que a composição do sal é constante para todos os provetes.

<u>Nota 11</u>: No caso de amostras colhidas em obra, a natureza do sal ou mistura de sais é geralmente desconhecida, podendo além disso apresentar variações de amostra para amostra.

B – Avaliação do teor de sal em termos absolutos

A determinação do teor de sal é possível para amostras contaminadas com sais cuja natureza é conhecida, nomeadamente:

a) Sais disponíveis ou replicáveis em laboratório:

O cálculo do teor de sal dos provetes pode fazer-se através da equação de correlação HMC / teor de sal (Eq. 2), utilizando valores do HMC $_{\rm S}$ e do HMC $_{\rm M}$ obtidos experimentalmente a partir de provetes de referência. O procedimento descreve-se na secção 7.3.

b) Sais cujas propriedades termodinâmicas de interesse são conhecidas:

A determinação do teor de sal pode fazer-se também através da equação de correlação HMC / teor de sal que, neste caso, é obtida com base em valores disponíveis em tabelas de parâmetros termodinâmicos para a temperatura de ensaio. O procedimento descreve-se na secção 7.4.

c) Para misturas de sais do tipo indicado em a) ou b):

Para algumas misturas de sais, quando o HMC é determinado a elevada HR (da ordem dos 95%), o HMC da mistura equivale à soma das partes correspondentes ao HMC de cada sal individual.

Nota 12: Isto ocorre porque a solução que se forma em condições de equilíbrio é suficientemente diluída para que a interacção entre os diferentes sais que compõem a mistura seja irrelevante. Não sendo, no entanto, tal ocorrência certa para todas as misturas de sais e condições experimentais, recomenda-se a realização de testes preliminares com amostras-padrão que permitam uma validação prévia deste método para cada caso em particular.

Na obtenção da equação de correlação HMC / teor de sal, deve sempre que possível privilegiar-se a utilização de valores determinados experimentalmente através de provetes de referência, em alternativa aos valores obtidos a partir de tabelas de dados termodinâmicos, de forma a minimizar a incerteza decorrente de eventuais desvios nos valores actuais da temperatura e da HR na câmara, relativamente aos valores-alvo.

O teor de sal cada material é dado pela média aritmética dos valores obtidos para os diferentes provetes.

7.3 - Cálculo do teor de sal a partir do HMC dos provetes de referência

A equação de correlação HMC / teor de sal é obtida pela Eq. 2. Os parâmetros HMC_S e HMC_M são determinados experimentalmente através, respectivamente, de provetes de referência de sal e do material não contaminado:

- O HMC dos provetes de referência de sal equivale ao HMC de um material cujo teor de sal é 100%. Corresponde portanto ao ponto *S* da Fig. 2 e ao parâmetro *HMC_S*.
- O HMC dos provetes de referência do material não-contaminado equivale, evidentemente, a um teor de sal de 0%. Corresponde assim ao ponto M da Fig. 2 e ao parâmetro HMC_M .

O teor de sal do material em análise é calculado através desta equação de correlação, a partir do valor de HMC dado pela Eq. 1.

7.4 - Cálculo do teor de sal a partir de parâmetros termodinâmicos

A equação de correlação HMC / teor de sal pode também ser obtida com base em tabelas de valores da actividade da água (a_w) ou do coeficiente osmótico (ϕ) :

- A actividade da água da solução salina presente no provete em condições de equilíbrio higroscópico corresponde a 1/100 da HR actual na câmara climática (a_w ≡ HR/100);
- A partir de uma tabela de valores da actividade da água de soluções aquosas do sal em causa à temperatura do ensaio, obtém-se, se necessário por interpolação linear, a molalidade *m* (mol/kg) da solução;

Nota 13: Apresenta-se seguidamente uma tabela de valores da actividade da água de soluções aquosas de cloreto de sódio disponível na bibliografia [3]. Os valores foram determinados a 25°C mas, não sendo este sal sensível às variações de temperatura, podem ser utilizados no âmbito de ensaios realizados a outras temperaturas, por exemplo, 20°C. Note-se que este procedimento não é aplicável a todos os sais, havendo vários, como por exemplo o sulfato de sódio (Na₂SO₄), cujas propriedades podem variar muito com a temperatura.

Tabela I - Actividade da água de soluções aquosas de cloreto de sódio (NaCl) a 25°C

m (mol/kg)	aw	m (mol/kg)	aw	m (mol/kg)	aw	m (mol/kg)	aw	m (mol/kg)	aw
0,1	0,996646	0,8	0,97359	2,0	0,93160	3,4	0,87690	4,8	0,81600
0,2	0,993360	0,9	0,97023	2,2	0,92420	3,6	0,86860	5,0	0,80680
0,3	0,990090	1,0	0,96686	2,4	0,91660	3,8	0,86000	5,2	0,79760
0,4	0,986820	1,2	0,96010	2,6	0,90890	4,0	0,85150	5,4	0,78830
0,5	0,983550	1,4	0,95320	2,8	0,90110	4,2	0,84280	5,6	0,77880
0,6	0,980250	1,6	0,94610	3,0	0,89320	4,4	0,83390	5,8	0,76930
0,7	0,976920	1,8	0,93890	3,2	0,88510	4,6	0,82500	6,0	0,75980

 Caso não existam valores publicados da actividade da água, mas exista tabela de valores do coeficiente osmótico à temperatura de interesse, calcula-se primeiro o valor do coeficiente osmótico (φ) através da Eq. 3:

$$\phi \equiv -\frac{\ln(a_w)}{M.v.m} \tag{3}$$

Sendo:

M_w – a massa molar da água [kg/mol]

V – o coeficiente estequiométrico

Nota 14: Apresenta-se seguidamente uma tabela com os valores do coeficiente estequiométrico de alguns sais correntes.

Tabela II - Coeficiente estequiométrico de alguns sais

Sal	ν
NaCl	2
Na ₂ SO ₄	3
NaNO ₃	2
KCl	2
Na ₂ CO ₃	3
K ₂ CO ₃	3

- A concentração da solução presente nas amostras é então obtida, expressa em termos de molalidade m (mol/kg), a partir da tabela de valores do coeficiente osmótico, se necessário, por interpolação linear;
- A equação de correlação HMC / teor de sal obtém-se através da Eq. 4, que deriva da Eq. 2 e assume que o HMC do material não-contaminado é nulo:

$$HMC = \frac{1}{m.M_{sol}} x \ [\%] \tag{4}$$

Sendo:

x – o teor ponderal de sal do material em análise [%]

M_{sal} – a massa molar do sal [kg/mol]

- O teor de sal do material em análise é calculado através desta equação, a partir do valor experimentalmente obtido (Eq. 1) do seu HMC.

8 - AFERIÇÃO DAS CONDIÇÕES TERMOHIGROMÉTRICAS NA CÂMARA CLIMÁTICA

8.1 - Homogeneidade espacial das condições termohigrométricas

A homogeneidade espacial das condições ambientes na câmara climática pode ser aferida através de provetes de referência de sal que são colocados nas zonas da câmara que se pretende avaliar. Esta avaliação é feita verificando a variação do HMC entre os diferentes

provetes de referência, variação esta que seria nula em condições ideais de perfeita homogeneidade.

<u>Nota 13</u>: A avaliação da homogeneidade espacial das condições ambientes na câmara é importante no âmbito do ensaio de determinação do HMC, especialmente para conjuntos numerosos de provetes, uma vez que pequenas variações nestas condições podem afectar significativamente o HMC, em particular para materiais com elevado teor de sal.

8.2 - Valor actual da HR

Se for possível garantir ou admitir que a temperatura na câmara climática está de acordo com o valor pretendido, podem utilizar-se provetes de referência de um sal com características termodinâmicas conhecidas, para avaliar se a HR na câmara está também conforme com o valor pretendido.

Nota 14: A aferição da HR na câmara climática é geralmente mais crítica do que a da temperatura uma vez que: (i) para a maioria das câmaras climáticas, os desvios na HR são mais habituais e significativos do que os desvios na temperatura; (ii) pequenas variações na HR afectam mais o HMC do que pequenas variações de temperatura, em particular para valores elevados da HR; (iii) o HMC de alguns sais, como o cloreto de sódio, não é significativamente afectado por variações de temperatura, embora o possa ser muito por variações de HR, mesmo que de apenas algumas décimas.

Nota 15: A avaliação das condições ambientes na câmara climática é particularmente importante: (i) quando se usa o método de cálculo do teor de sal indicado em 7.4, uma vez que os parâmetros termodinâmicos são obtidos com base nos valores-alvo da temperatura e da HR, resultando portanto um erro tanto maior quanto maior a diferença entre estes e os valores actuais; (ii) para tornar mais consistente a comparação entre valores do HMC obtidos em diferentes ensaios.

A avaliação da HR na câmara é feita do seguinte modo:

- Após determinação do HMC dos provetes de referência, determina-se a molalidade *m* (mol/kg) da solução formada em condições de equilíbrio através da Eg. 5:

$$m = \frac{100}{HMC.M_{val}} \text{ [mol/kg]}$$
 (5)

- A partir de uma tabela de valores da actividade da água de soluções aquosas do sal em causa à temperatura do ensaio, obtém-se, se necessário por interpolação linear, a actividade da água a_w correspondente à molalidade m (mol/kg) da solução.

- Caso não existam valores publicados da actividade da água, mas exista tabela de valores do coeficiente osmótico à temperatura pretendida, obtém-se da tabela, se necessário por interpolação linear, o valor do coeficiente osmótico (φ) correspondente à molalidade m (mol/kg) da solução. A actividade da água a_w é depois calculada através da Eq. 3.
- A HR actual na câmara corresponde ao valor percentual de a_w , ou seja, HR = 100.a_w.

9 - RELATÓRIO DO ENSAIO

O relatório do ensaio deve incluir as seguintes informações:

- a) Equipamentos utilizados, com indicação das suas características relevantes e da rastreabilidade das medições;
- b) Amostras: origem, composição e método de preparação;
- c) Provetes: método de extracção; método de preparação, número de provetes de cada tipo e massa de cada provete;
- d) Recipientes de ensaio: material, forma e dimensões;
- e) Valores-alvo da temperatura e da HR durante o ensaio de determinação do HMC;
- f) HMC de cada provete;
- g) Equação de correlação HMC / teor de sal (se aplicável);
- h) Método utilizado para a obtenção da equação de correlação e respectivos cálculos (se aplicável);
- i) Teor de sal obtido para cada provete e material (se aplicável);
- j) Referências bibliográficas correspondentes às tabelas de parâmetros termodinâmicos utilizadas (se aplicável);
- k) Cálculos e conclusões relativos à avaliação da homogeneidade espacial das condições ambientes (se aplicável);
- 1) Cálculos e conclusões relativos à avaliação da HR actual na câmara (se aplicável);

Lisboa e Laboratório Nacional de Engenharia Civil, em Dezembro de 2010.

VISTO

AUTORIA

Investigadora Auxiliar

O Chefe do Núcleo de Materiais Pétreos e Cerâmicos

João Manuel Mimoso
Investigador Coordenador

Teresa Diaz Gonçalves

O Director do Departamento de Materiais

Arlindo Gonçalves
Investigador Coordenador

10 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Lubelli B, Van Hees RPJ, Brocken HJP (2004) Experimental research on hygroscopic behaviour of porous specimens contaminated with salts. Construction and Building Materials 18, 339-348.
- 2 Gonçalves TD, Rodrigues JD (2006) Evaluating the salt content of salt-contaminated samples on the basis of their hygroscopic behaviour. Part I: Fundamentals, scope and accuracy of the method, Journal of Cultural Heritage 7, 79-84.
- 3 Robinson R, Stokes R (2002) Electrolyte Solutions. London, Dover. ISBN 0-486-42225-9. Republication of the second revised edition of the work originally published in 1970 by Butterworth, London.
- 4 CEN-IPQ (2002) Ensaios das propriedades gerais dos agregados. Parte 2: Métodos de redução de amostras laboratoriais. Norma NP EN 932-2:2002.
- 5 Gonçalves TD, Rodrigues JD, Abreu MM (2006) Evaluating the salt content of salt-contaminated samples on the basis of their hygroscopic behaviour. Part II: Experiments with nine common soluble salts, Journal of Cultural Heritage 7, 193-200.
- 6 Gonçalves TD (2007) Salt crystalization in plastered or rendered walls. PhD thesis. LNEC and IST. Available at http://www-ext.lnec.pt/LNEC/bibliografia/DM/TG PhDthesisMar2008.pdf.
- 7 BRE (1989) Rising damp in walls: diagnosis and treatment. BRE, UK. BRE Digest 245.
- 8 Gonçalves TD, Rodrigues JD, Abreu MM, Esteves AM, Santos Silva A (2006) Causes of salt decay and repair of plasters and renders of five historic buildings in Portugal. Proc. Int. Conf. on Heritage, Weathering and Conservation (HWC 2006, 21-24 June, Madrid). R. Fort, M. Alvarez de Buergo, M. Gomez-Heras and C. Vasquez-Calvo (Ed.). Taylor and Francis / Balkema, 2006, 273-284.
- 9 ASTM International (2002) Standard practice for maintaining constant relative humidity by means of aqueous adultions. ASTM standard E 104-02.
- 10 Gonçalves TD, Abreu MM (2007) Testing of salt contaminated materials: use of selected salt solutions for control of the relative humidity, Journal of Testing and Evaluation 35 (5), 529-532.
- 11 Lobo VMM (1989) Handbook of Electrolyte Solutions. Elsevier, Amsterdam. ISBN 0-444-98847-5.