



LABORATÓRIO NACIONAL
DE ENGENHARIA CIVIL

DEPARTAMENTO DE MATERIAIS
Núcleo de Betões

Proc. 0205/1/14463
Proc. 0202/551/1
Pedido 2217NB07

CARACTERIZAÇÃO DE SAIS SOLÚVEIS EM AMOSTRAS DE GRANITO DA SÉ DO PORTO

IPPAR

Lisboa • Julho de 2009

I&D MATERIAIS

RELATÓRIO 210/2009 – NB

CARACTERIZAÇÃO DE SAIS SOLÚVEIS EM AMOSTRAS DE GRANITO DA SÉ DO PORTO

RESUMO

Na continuação dos estudos que o Núcleo de Materiais Pétreos e Cerâmicos do Departamento de Materiais tem vindo a realizar na Sé do Porto, foram recolhidas por aquele Núcleo oito amostras de granito na fachada da Sé para identificação e quantificação dos sais solúveis em água.

Neste relatório apresentam-se os resultados obtidos na identificação e quantificação dos aniões e catiões presentes nos extractos aquosos das amostras.

SOLUBLE SALTS CHARACTERIZATION OF GRANITE SAMPLES OF OPORTO CATHEDRAL

SUMMARY

Concerning the studies that have been done in the Cathedral of Oporto by the Stone and Ceramic Division of Materials Department, eight core samples of granite were collected from the façade of the Cathedral with the aim of identify and quantify the solubles salts present in the aqueous extracts of the samples.

This report presents the results of the identification and quantification of anions and cations in the aqueous extracts of the samples.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
2. IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS	1
3. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS	1
3.1. Extracção dos sais solúveis em água	2
3.2. Condições em Cromatografia Iónica	2
3.3. Condições em Fotometria de Chama.....	3
3.4. Condições em Complexometria com o EDTA	3
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	3
5. CONCLUSÕES FINAIS.....	8
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	8
ANEXO I Cromatogramas das amostras.....	11
ANEXO II Cromatogramas das soluções padrão dos aniões	17
ANEXO III Curvas de Calibração dos aniões e controlo de qualidade analítica	23
ANEXO IV Curvas de Calibração para o sódio e o potássio	31

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1- Concentração dos aniões nas soluções padrão.	2
Tabela 2 – Tempos de retenção dos aniões da solução padrão	4
Tabela 3 – Concentração dos aniões nos extractos aquosos, em mg/l.	4
Tabela 4 - Teor dos aniões nas amostras, em percentagem.....	5
Tabela 5 – Concentrações dos catiões, no extracto aquoso, em mg/l,.....	6
Tabela 6- Teor dos catiões nas amostras, em percentagem.....	7
Tabela 7 - Valores utilizados na construção das curvas de calibração dos aniões	25
Tabela 8 - Valores utilizados na construção das curvas de calibração para o sódio e o potássio	33

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Teor de cloretos, nitratos, fosfatos e sulfatos nas oito amostras	5
Figura 2 – Teores de sódio, potássio, magnésio e cálcio nas oito amostras	7
Figura 3 – Cromatograma da amostra SP1	13
Figura 4– Cromatograma da amostra SP5.....	13
Figura 5 - Cromatograma da amostra SP6	14
Figura 6 - Cromatograma da amostra SP7	14
Figura 7 – Cromatograma da amostra POR10	15
Figura 8 - Cromatograma da amostra POR11	15
Figura 9- Cromatograma da amostra POR12	16
Figura 10- Cromatograma da amostra POR18	16
Figura 11- Cromatograma solução padrão A ₁	19
Figura 12- Cromatograma solução padrão A ₂	19
Figura 13- Cromatograma solução padrão A ₃	20
Figura 14- Cromatograma solução padrão A ₄	20
Figura 15- Cromatograma solução padrão A ₅	21
Figura 22 - Curvas de calibração dos aniões.....	25
Figura 16- Cromatograma do ensaio em branco	27
Figura 17- Cromatograma do padrão de controlo PC1	27
Figura 18- Cromatograma do padrão de controlo PC10	28
Figura 19- Cromatograma do duplicado da amostra SP7	28
Figura 20- Cromatograma do ensaio de recuperação realizado no extracto aquoso da amostra SP5 adicionado de um padrão de 2mg/l	29
Figura 21 - Curvas de calibração para o sódio e o potássio	33

CARACTERIZAÇÃO DOS SAIS SOLÚVEIS EM AMOSTRAS DE GRANITO DA SÉ DO PORTO

1. INTRODUÇÃO

No âmbito dos estudos que têm vindo a ser realizados na Sé do Porto, pelo Núcleo de Materiais Pétreos e Cerâmicos (NPC) do Departamento de Materiais (DM), foram colhidas algumas amostras de granito com o objectivo de identificar e quantificar os sais solúveis. As amostras de granitos foram recolhidas em zonas da fachada onde havia destacamentos e descamação intensa com placas bem desenvolvidas localizadas nas proximidades das juntas dos blocos.

Neste relatório apresentam-se os resultados obtidos na identificação e quantificação das espécies iónicas nos extractos aquosos das amostras seleccionadas.

2. IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS

Foram colhidas pelos técnicos do NPC oito amostras, que vinham com as seguintes identificações: “SP1”, “SP5”, “SP6”, “SP7”, “POR10”, “POR11”, “POR12” e “POR18”. De acordo com as informações fornecidas, as amostras identificadas por “SP” foram colhidas em zonas da fachada mais expostas e lavadas e as amostras identificadas por “POR” foram colhidas em zonas mais protegidas (zona do varandim).

3. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

Para a determinação dos aniões fluoretos, cloretos, nitratos, fosfatos e sulfatos foi utilizada a cromatografia iónica com supressão química. Para a determinação do sódio e do potássio, foi utilizada a fotometria de chama e para a determinação do magnésio e do cálcio, foi utilizada a complexometria com o EDTA.

3.1. Extração dos sais solúveis em água

As amostras foram moídas cuidadosamente em almofariz de ágata, tomando-se para o ensaio cerca de 500 mg de amostra. A cada amostra adicionaram-se 20 ml de água destilada fervente ultra-pura, e a mistura permaneceu em banho de água durante 2 horas agitando-se de vez em quando. A mistura ficou em repouso durante 16 horas à temperatura ambiente e depois foi filtrada por filtro Whatman nº44 para balão volumétrico de 200 ml. O resíduo foi retomado duas vezes com 20 ml de água destilada fervente ultra-pura seguido de aquecimento em banho de água durante mais duas horas. O resíduo foi lavado com pequenas quantidades de água destilada ultra-pura, recolhendo-se todas as águas de lavagem para o mesmo balão volumétrico. Perfez-se o volume do balão até ao traço com água destilada ultra-pura.

3.2. Condições em Cromatografia Iónica

Foi seguida a Norma ISO 10304-1 ^[5] para a determinação dos aniões.

As cinco soluções padrão contendo uma mistura de fluoretos, cloretos, nitratos, fosfatos e sulfatos foram preparadas a partir de sais ultra puros. As concentrações dos aniões nestas soluções padrão, designadas por A₁, A₂, A₃, A₄ e A₅, estão indicadas na Tabela 1.

Tabela 1- Concentração dos aniões nas soluções padrão.

Aniões	Soluções padrão				
	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅
Fluoretos, F ⁻ (mg/l)	1	2	3	4	5
Cloretos, Cl ⁻ (mg/l)	1	2	6	8	10
Nitratos, NO ₃ ⁻ (mg/l)	1	2	6	8	10
Fosfatos, PO ₄ ³⁻ (mg/l)	5	10	15	20	25
Sulfatos, SO ₄ ²⁻ (mg/l)	1	2	6	8	10

As condições de trabalho utilizadas em cromatografia iónica foram as seguintes:

- Coluna Dionex Ion Pac AS14A ^[4] à temperatura de 35°C;
- Supressor Dionex ASRS ULTRA II-4mm ^[4] à temperatura de 35°C;
- Eluente 7ml de Na₂CO₃ 3,5mM e 2ml de NaHCO₃ 1mM, para balão de 1000ml e diluído a volume com água ultra pura;

- Regenerante do supressor H_2SO_4 50mM;
- Caudal do eluente 1ml/min;
- Célula de condutividade de dois eléctrodos revestidos a ouro e constante de 30cm^{-1} à temperatura de 35°C ;
- Detecção de condutividade por método síncrono ao potencial máximo de saída de 1V e uma frequência correspondente à constante de tempo de 1s;
- Gama de condutividade $0,01 \mu\text{Scm}^{-1}$ a $1 \mu\text{Scm}^{-1}$;
- Volume de injeção da amostra “loop” de 20 μl ;

3.3. Condições em Fotometria de Chama

A determinação do sódio e do potássio foi feita segundo a Especificação LNEC E381^[6], com um fotómetro Sherwood 410 tendo sido utilizada uma pressão de ar comprimido de 11psi (75,8 kPa) e um caudal de aspiração da solução de 4,9ml/min.

Para efectuar as curvas de calibração foram utilizadas cinco soluções padrão a partir de sais de cloreto de sódio e de cloreto de potássio pró análise com concentrações em sódio e em potássio iguais a 0,0; 1,0; 2,0; 3,0 e 5,0mg/l (ver anexo IV).

3.4. Condições em Complexometria com o EDTA

A determinação do cálcio e do magnésio foram efectuadas segundo as normas Portuguesas NP 506^[7] e NP 507^[8].

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Determinação dos aniões

Dos cromatogramas obtidos com as soluções padrão (ver Anexo II), observa-se que os tempos de retenção dos iões, isto é, o tempo que o ião demora a ser eluído da coluna até que se observe o valor máximo do pico^[3], estão compreendidos nos intervalos indicados na tabela 2.

Tabela 2 – Tempos de retenção dos aniões da solução padrão

Anião	Tempos de retenção (min.)
Fluoretos	4,16 a 4,25
Cloretos	6,27 a 6,36
Nitratos	10,57 a 10,70
Fosfatos	22,52 a 22,95
Sulfatos	28,31 a 28,93

Os tempos de retenção obtidos permitem identificar cada um dos aniões nas amostras.

Verifica-se também que a resolução dos picos ^[2] dos aniões é superior a 1,3 o que permite a sua utilização para quantificação uma vez que não existe sobreposição entre eles.

Para a quantificação dos aniões foram elaboradas curvas de calibração ^[1] para cada anião (ver Tabela 1 e Anexo II) tendo sido utilizado o método de integração de área do pico versus concentração do respectivo anião. No extracto aquoso das amostras as concentrações dos aniões foram determinadas por interpolação da área dos picos (ver Anexo I) na curva de calibração efectuada.

As concentrações dos aniões no extracto aquoso, em mg/l, são apresentados na tabela 3.

Tabela 3 – Concentração dos aniões nos extractos aquosos, em mg/l.

Extracto Aquoso das Amostras	Fluoretos F⁻	Cloretos, Cl⁻	Nitratos, NO₃⁻	Fosfatos, PO₄³⁻	Sulfatos, SO₄²⁻
SP1	< 0,33	5,97	9,54	< 3,87	6,51
SP5	< 0,33	1,97	2,53	< 3,87	116
SP6	< 0,33	2,04	1,09	5,68	2,01
SP7	< 0,33	1,33	0,75	< 3,87	< 0,69
POR10	< 0,33	6,49	5,94	< 3,87	18,8
POR11	< 0,33	4,39	5,96	< 3,87	32,6
POR12	< 0,33	4,52	4,27	< 3,87	38,0
POR18	< 0,33	6,56	6,24	< 3,87	47,8

Da tabela 3 verifica-se que os extractos aquosos das amostras contêm essencialmente cloretos, nitratos, sulfatos e alguns fosfatos e não contêm fluoretos. Na Tabela 4 e na figura 1 apresentam-se os teores calculados para os aniões na amostra sólida, expressos em percentagem.

Tabela 4 - Teor dos aniões nas amostras, em percentagem.

Amostras	Cloretos Cl ⁻	Nitratos NO ₃ ⁻	Fosfatos PO ₄ ³⁻	Sulfatos SO ₄ ²⁻
SP1	0,24	0,38	< 0,15	0,26
SP5	0,08	0,10	< 0,15	4,6
SP6	0,08	0,04	0,23	0,08
SP7	0,05	0,03	< 0,15	< 0,03
POR10	0,26	0,24	< 0,15	0,75
POR11	0,18	0,24	< 0,15	1,3
POR12	0,18	0,17	< 0,15	1,5
POR18	0,26	0,25	< 0,15	1,9

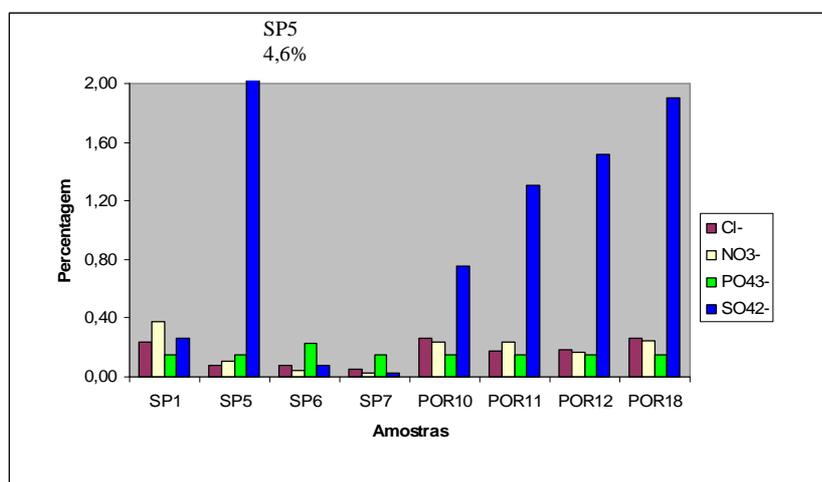


Figura 1 – Teor de cloretos, nitratos, fosfatos e sulfatos nas oito amostras (note-se que o teor de sulfatos na amostra SP5 é igual a 4,6%).

Verifica-se da tabela 4 que o teor de cloretos nas amostras varia entre 0,05% e 0,26%, o teor de nitratos varia entre 0,03% e 0,38%, o teor de fosfatos varia entre 0,15% e 0,23% e o teor de sulfatos entre 0,26% e 4,6%.

Da figura 1 observa-se que as amostras POR contêm mais sulfatos do que as amostras SP com excepção da amostra SP5 a qual apresenta o maior teor de sulfatos (4,6%) relativamente a todas as amostras.

4.2 – Determinação dos catiões

As concentrações dos catiões de sódio, potássio, magnésio e cálcio no extracto aquoso expressas em mg/l, apresentam-se na Tabela 5.

Tabela 5 – Concentrações dos catiões, no extracto aquoso, em mg/l,

Extracto Aquoso das Amostras	Sódio Na⁺	Potássio K⁺	Magnésio Mg²⁺	Cálcio Ca²⁺
SP1	4,87	3,06	0,24	1,59
SP5	1,68	1,96	0,24	40,5
SP6	0,99	1,56	0,24	0,79
SP7	0,69	1,26	< 0,12	0,40
POR10	3,67	1,76	< 0,12	6,74
POR11	2,78	1,46	< 0,12	11,1
POR12	2,68	0,96	0,24	12,7
POR18	3,87	1,36	0,24	13,9

Da tabela 5 verifica-se que os extractos aquosos das amostras contêm essencialmente cálcio (0,40mg/l a 40,5mg/l), sódio (0,69mg/l a 4,87mg/l), e potássio (0,96mg/l a 3,06mg/l) e, algum magnésio (0,12mg/l a 0,24mg/l).

Na tabela 6 e na figura 2 apresentam-se os teores calculados para o sódio, potássio, magnésio e cálcio, na amostra sólida, expressos em percentagem.

Tabela 6- Teor dos cátions nas amostras, em percentagem.

Amostras	Sódio Na ⁺	Potássio K ⁺	Magnésio Mg ²⁺	Cálcio Ca ²⁺
SP1	0,20	0,12	0,01	0,06
SP5	0,07	0,08	0,01	1,61
SP6	0,04	0,06	0,01	0,03
SP7	0,03	0,05	< 0,01	0,02
POR10	0,15	0,07	< 0,01	0,27
POR11	0,11	0,06	< 0,01	0,44
POR12	0,11	0,04	0,01	0,51
POR18	0,15	0,05	0,01	0,55

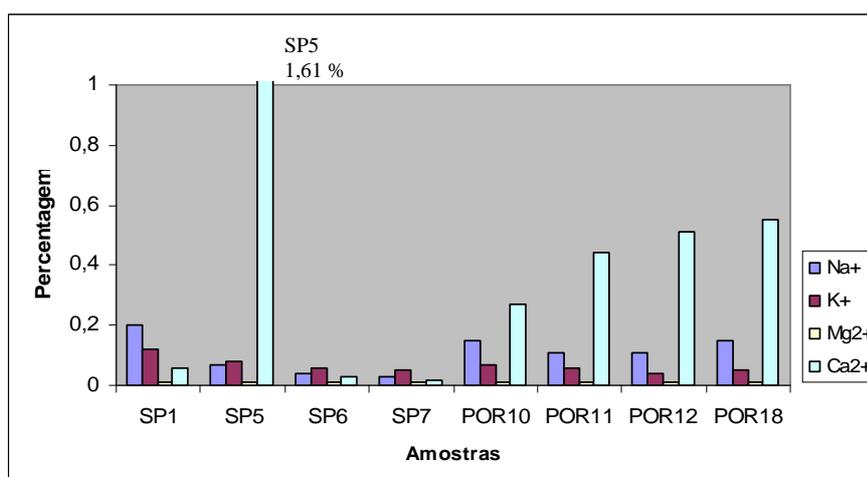


Figura 2 – Teores de sódio, potássio, magnésio e cálcio nas oito amostras (note-se que o teor de cálcio na amostra SP5 é igual a 1,61 %).

Da tabela 6, verifica-se que o teor de sódio nas amostras varia entre 0,03% e 0,20%, o teor de potássio varia entre 0,04% e 0,12%, o teor de cálcio entre 0,02% e 1,61% o teor de magnésio é praticamente idêntico em todas as amostras e igual a 0,01%.

Da figura 2 observa-se que as amostras POR contêm mais cálcio do que as amostras SP com exceção da amostra SP5 a qual apresenta o maior teor de cálcio (1,61%) relativamente a todas as amostras.

5. CONCLUSÕES FINAIS

Relativamente à presença de sais solúveis, nas amostras em análise, pode concluir-se que as amostras contêm cloretos, nitratos, sulfatos, e fosfatos assim como sódio, potássio, cálcio e vestígios de magnésio. A amostra SP5 é a que apresenta maior teor de sulfatos assim como o maior teor de cálcio, o que leva a sugerir que na amostra possam estar combinados na forma de sulfato de cálcio. Também as amostras referenciadas por POR apresentam teor de sulfatos e teor de cálcio mais elevados do que os outros aniões e catiões, o que sugere também a presença de sulfato de cálcio nestas amostras, embora em menor quantidade do que na amostra SP5.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Antunes, A.T.; Esteves A.M. – *A técnica analítica por cromatografia iónica - Aspectos instrumentais e aplicações práticas*. Relatório LNEC nº 305/01-NQ, 2001.
- [2] Weiss, J.-*Ion Chromatography*. VCH, 2ª Edição, 1995.
- [3] Haddad, P.R.; Jackson, P.E. – *Ion Chromatography – Principles and applications*. Journal of Chromatography library – Vol 46, chapter 1.
- [4] Dionex – *Determination of inorganic anions in drinking water by ion chromatography*. Application Note 133
- [5] ISO 10304-1:2007 – “Water quality – Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions. Part 1: Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrite, phosphate and sulfate”
- [6] LNEC E381 Águas – “Determinação da concentração de sódio e de potássio por fotometria de chama”.

[7] NP 506 - Águas – “Determinação da concentração de cálcio”.

[8] NP 507 – Águas – “Determinação da concentração de magnésio”.

Lisboa, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Julho de 2009

VISTOS

O Chefe do Núcleo de Betões



Arlindo Gonçalves

Investigador Coordenador

AUTORIA



Ana Maria Esteves

Investigadora Principal

A Directora do Departamento
de Materiais



Adélia Rocha

Investigadora Coordenadora



Joana Catarino

Bolseira de Experimentação

ANEXO I

Cromatogramas das amostras

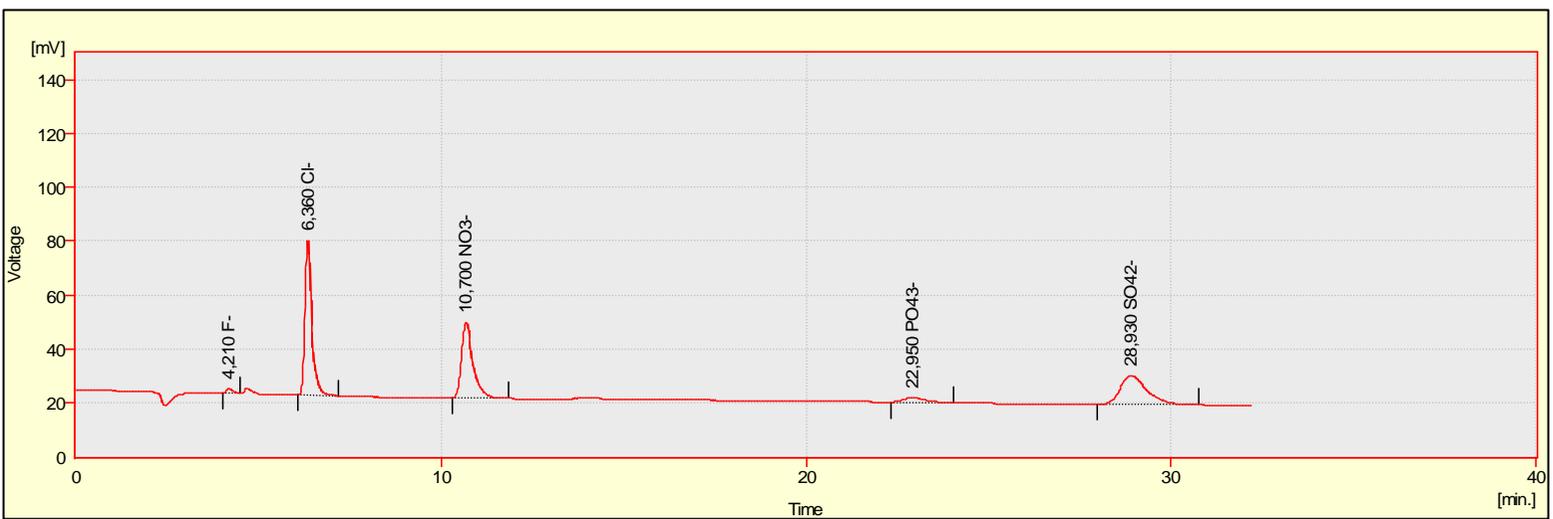


Figura 3 – Cromatograma da amostra SP1

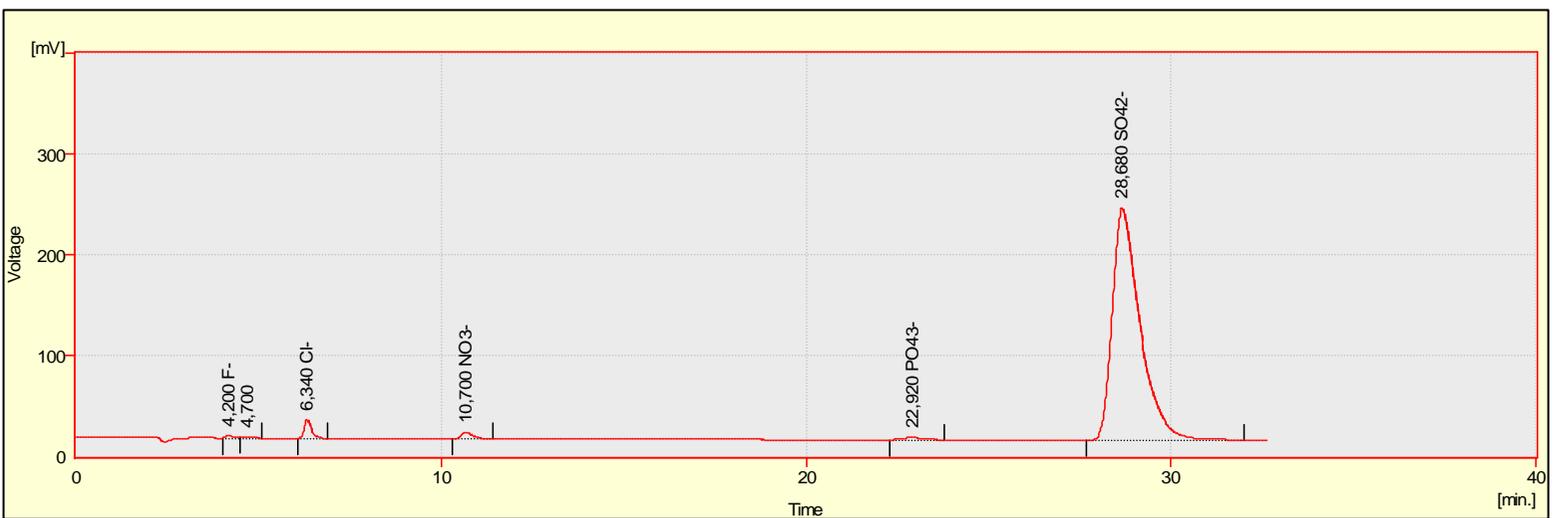


Figura 4– Cromatograma da amostra SP5

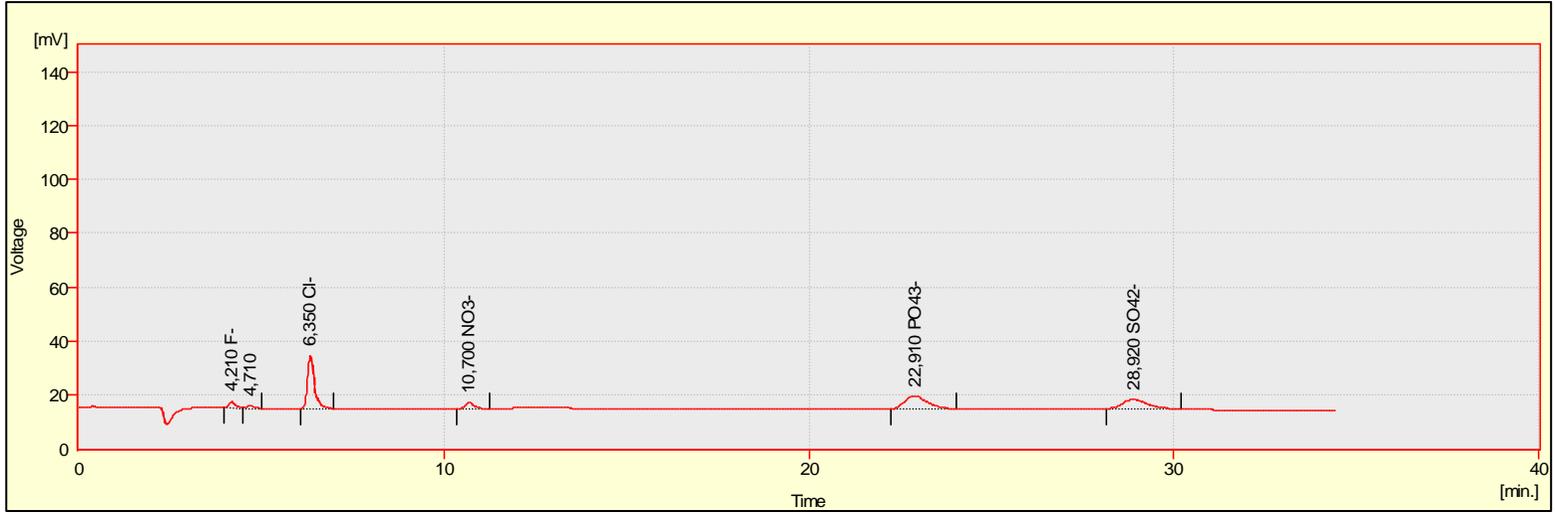


Figura 5 - Cromatograma da amostra SP6

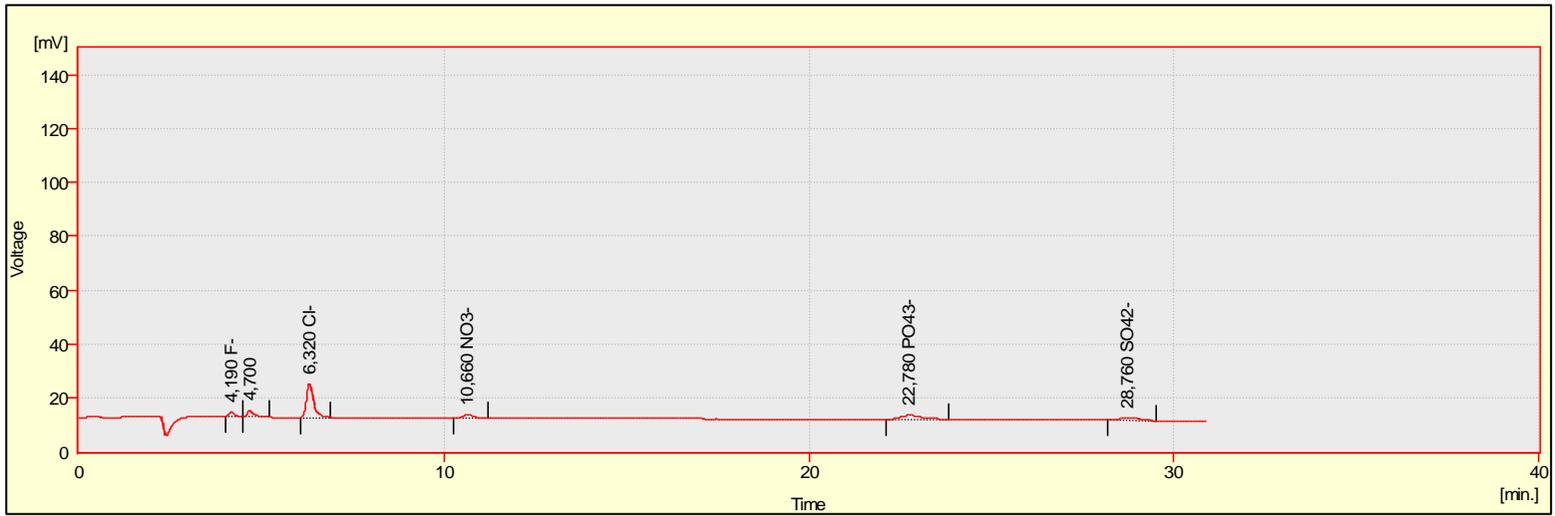


Figura 6 - Cromatograma da amostra SP7

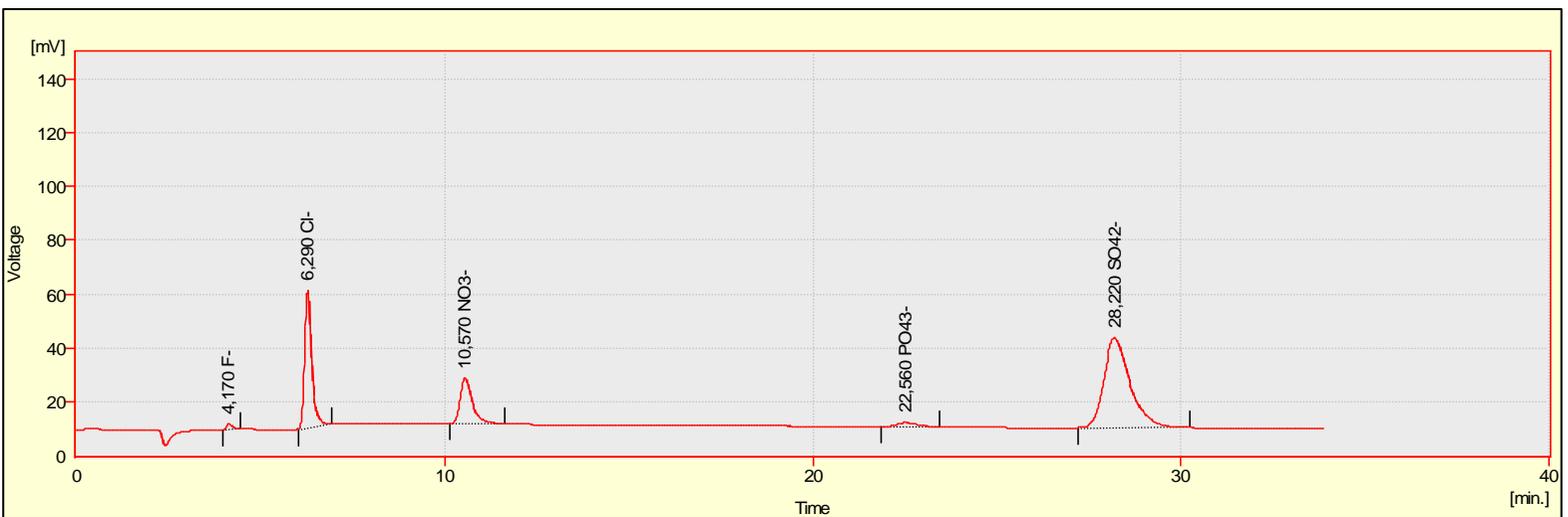


Figura 7 – Cromatograma da amostra POR10

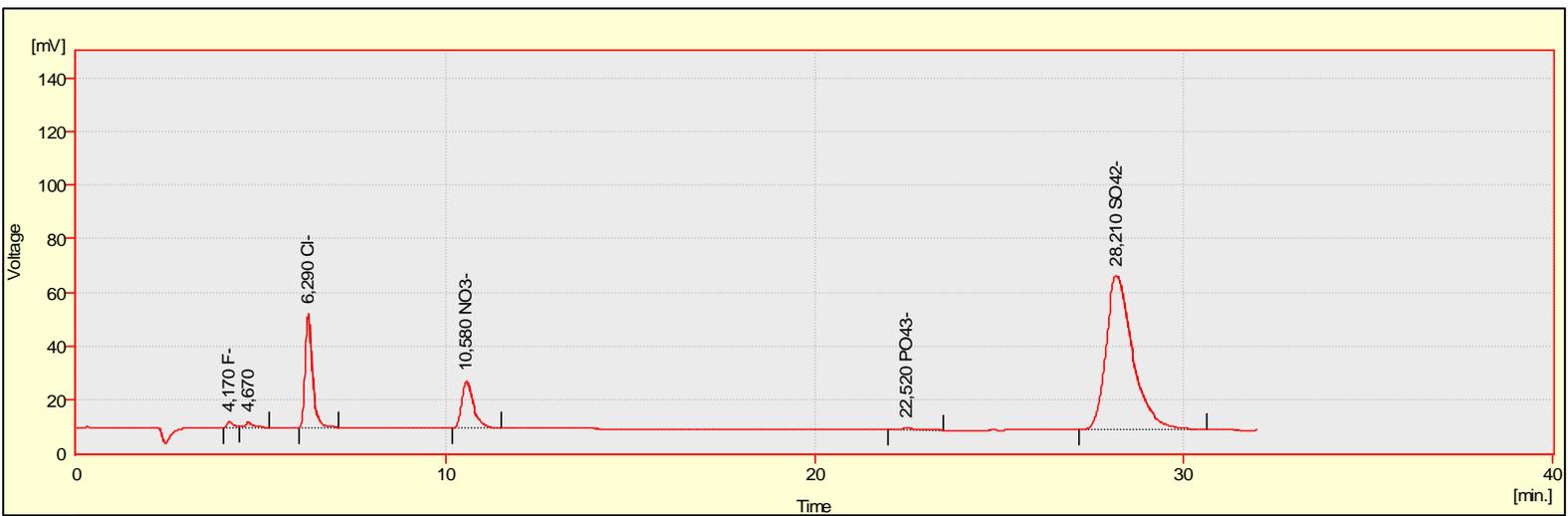


Figura 8 - Cromatograma da amostra POR11

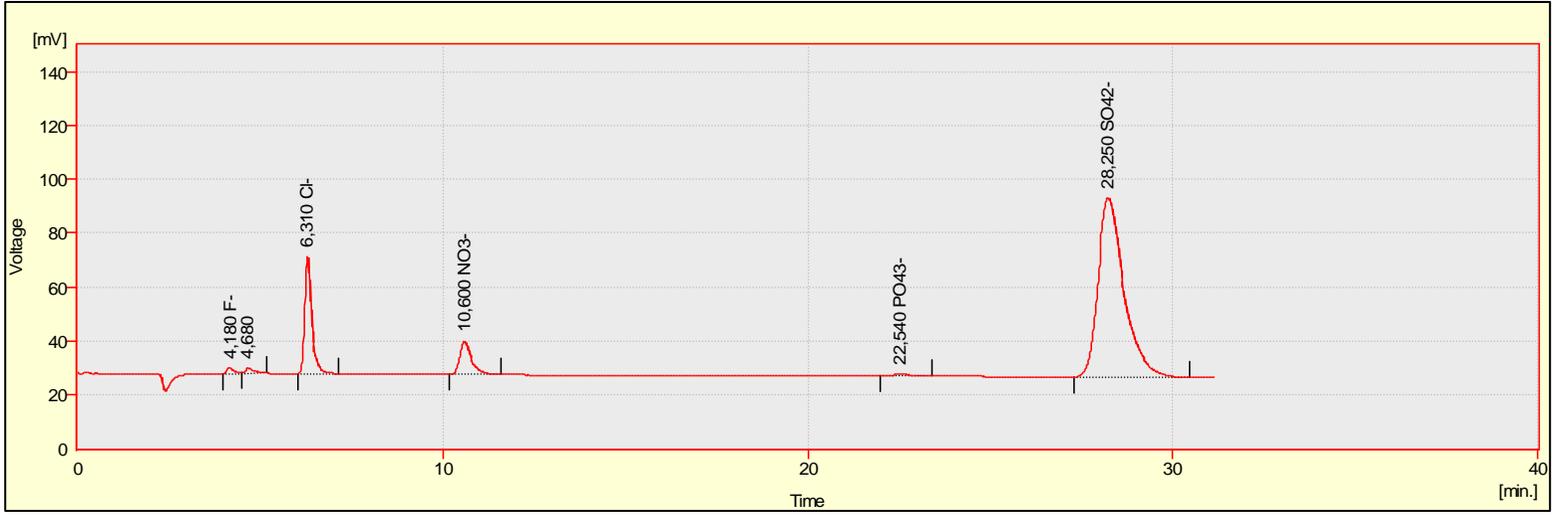


Figura 9- Cromatograma da amostra POR12

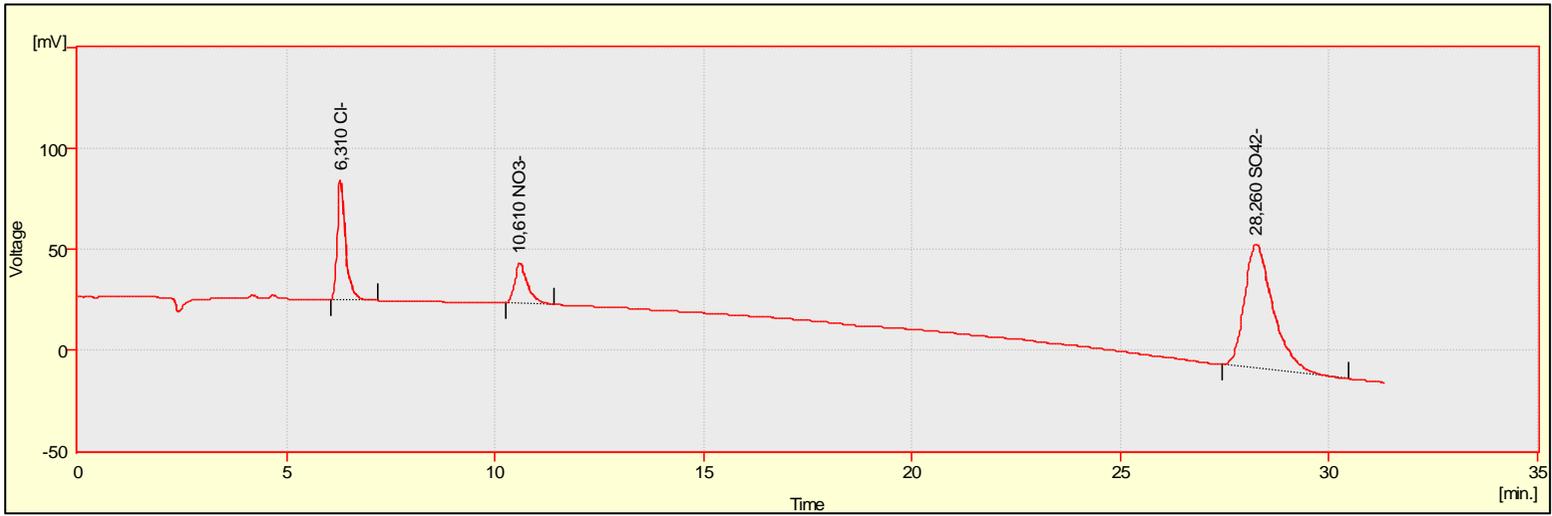


Figura 10- Cromatograma da amostra POR18

ANEXO II

Cromatogramas das soluções padrão de aniões

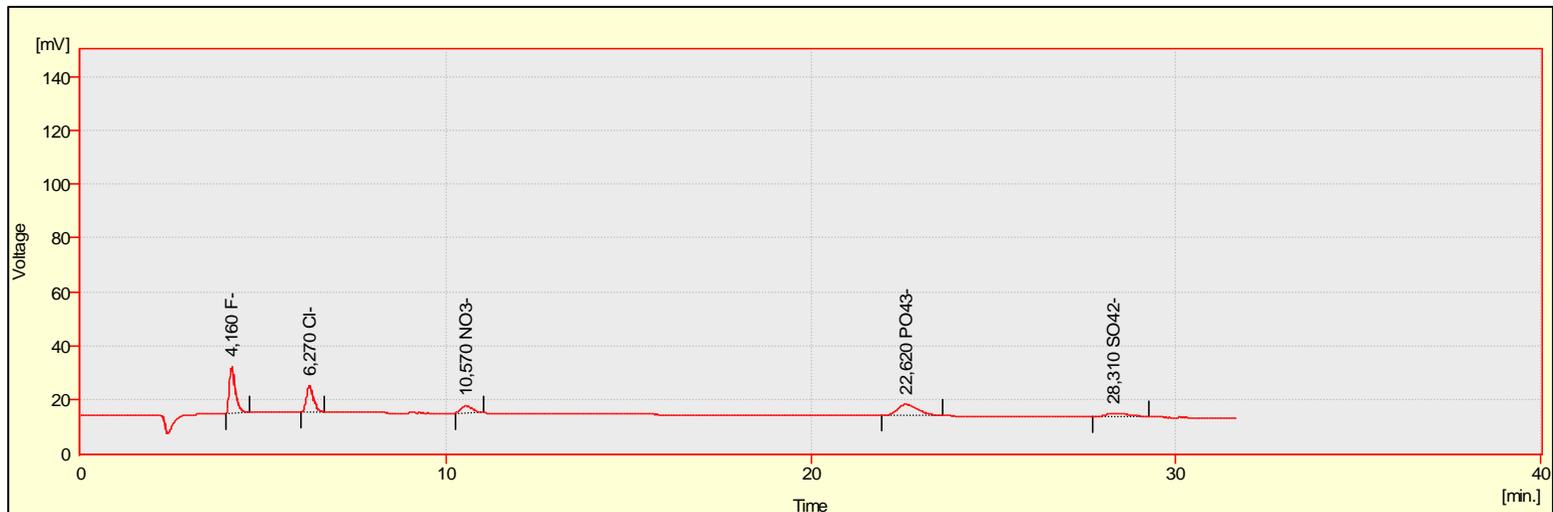


Figura 11- Cromatograma solução padrão A₁ (1 mg/l F⁻, 1 mg/l Cl⁻, 1 mg/l NO₃⁻, 5 mg/l PO₄³⁻ e 1 mg/l SO₄²⁻)

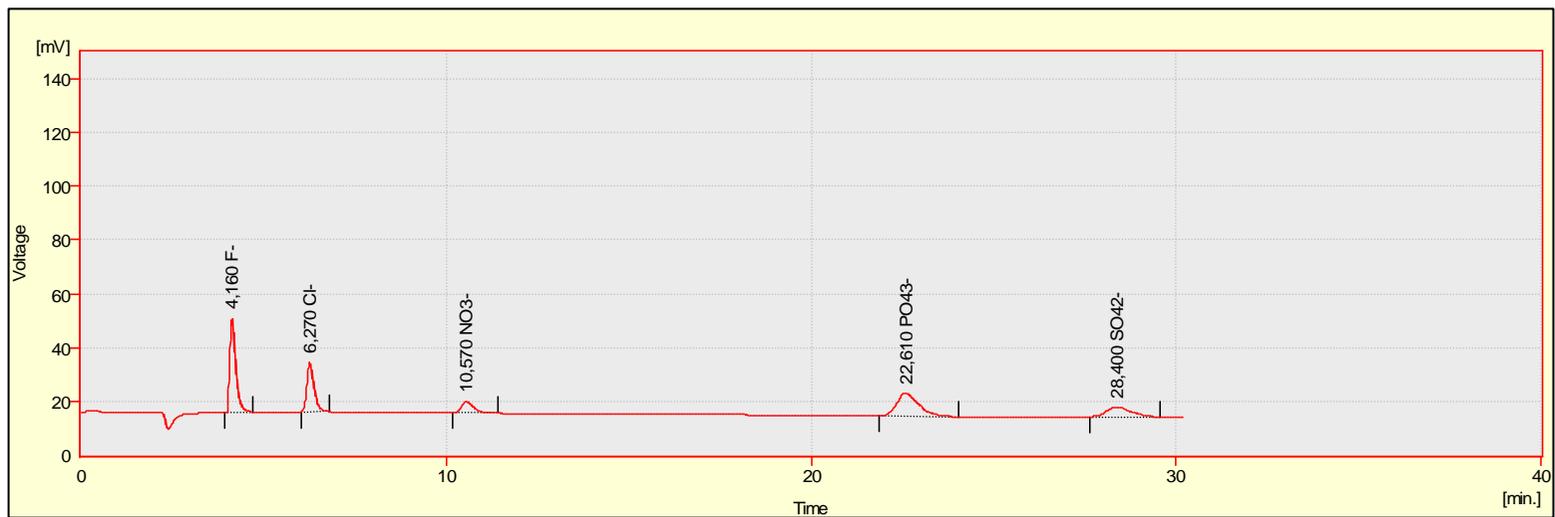


Figura 12- Cromatograma solução padrão A₂ (2 mg/l F⁻, 2 mg/l Cl⁻, 2 mg/l NO₃⁻, 10 mg/l PO₄³⁻ e 2 mg/l SO₄²⁻)

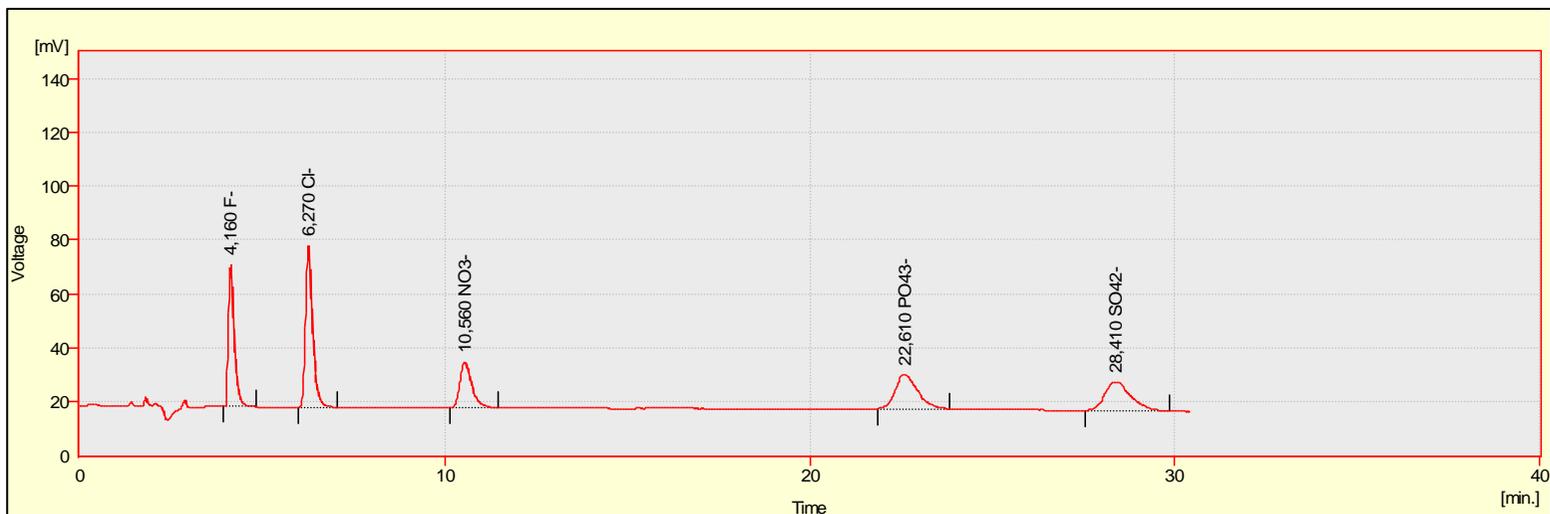


Figura 13- Cromatograma solução padrão A₃ (3 mg/l F⁻, 6 mg/l Cl⁻, 6 mg/l NO₃⁻, 15 mg/l PO₄³⁻ e 6 mg/l SO₄²⁻)

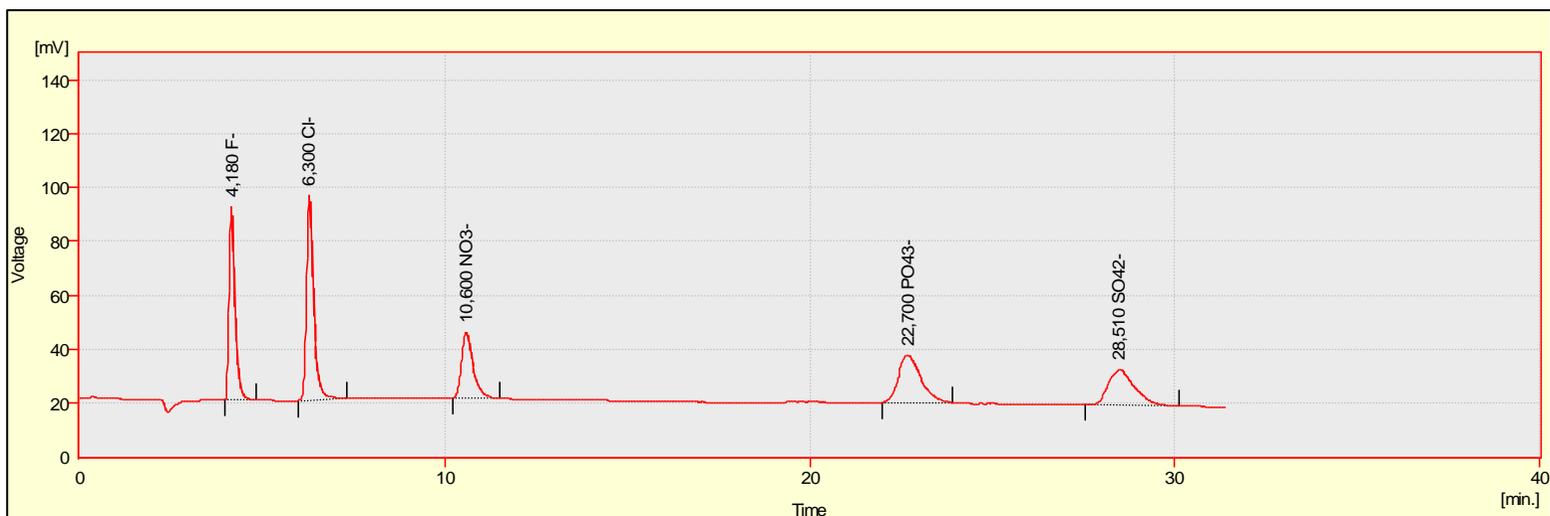


Figura 14- Cromatograma solução padrão A₄ (4 mg/l F⁻, 8 mg/l Cl⁻, 8 mg/l NO₃⁻, 20 mg/l PO₄³⁻ e 8 mg/l SO₄²⁻)

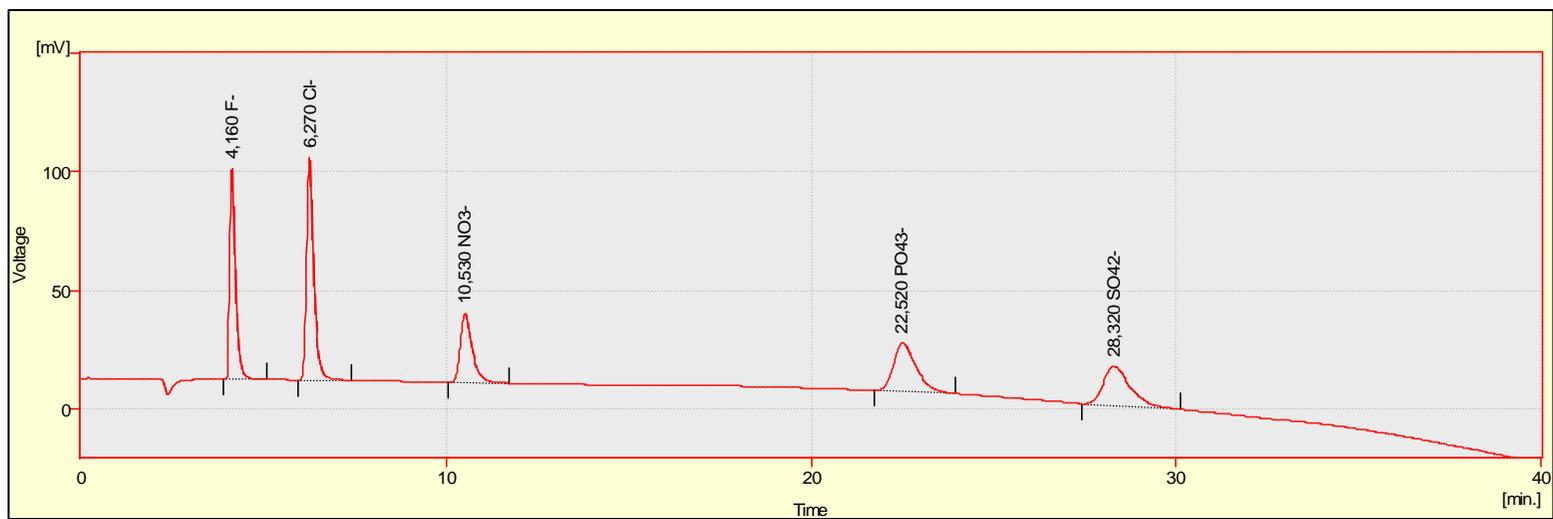


Figura 15- Cromatograma solução padrão A₅ (5 mg/l F⁻, 10 mg/l Cl⁻, 10 mg/l NO₃⁻, 25 mg/l PO₄³⁻ e 10 mg/l SO₄²⁻)

ANEXO III

Curvas de Calibração dos aniões e controlo de qualidade analítica

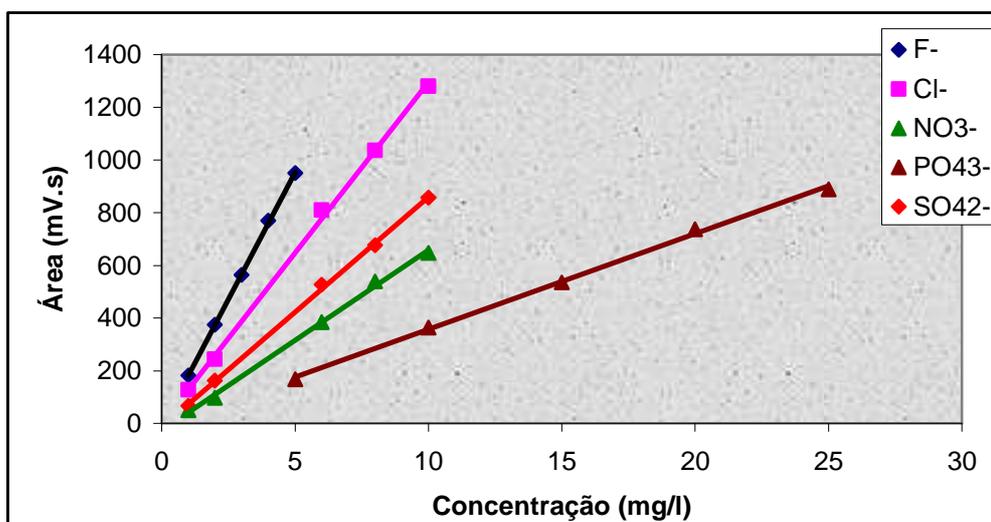
Tabela 7 - Valores utilizados na construção das curvas de calibração dos aniões

Fluoretos		Cloretos		Nitratos		Fosfatos		Sulfatos	
Conc. (mg/l)	Área (mV.s)								
1	183,09	1	128,07	1	50,28	5	168,43	1	67,71
2	374,98	2	243,84	2	97,59	10	363,85	2	162,63
3	564,33	6	810,01	6	384,25	15	535,86	6	527,56
4	770,57	8	1036,50	8	539,02	20	737,80	8	677,17
5	949,70	10	1279,90	10	648,02	25	888,46	10	856,60

As equações são as seguintes:

- Fluoretos: $y = 192,88x - 10,11$ $R = 0,9998$
- Cloretos: $y = 129,66x - 0,50$ $R = 0,9995$
- Nitratos: $y = 68,58x - 26,49$ $R = 0,9990$
- Fosfatos: $y = 36,28x - 5,32$ $R = 0,9991$
- Sulfatos: $y = 87,27x - 12,95$ $R = 0,9996$

Figura 16 - Curvas de calibração dos aniões



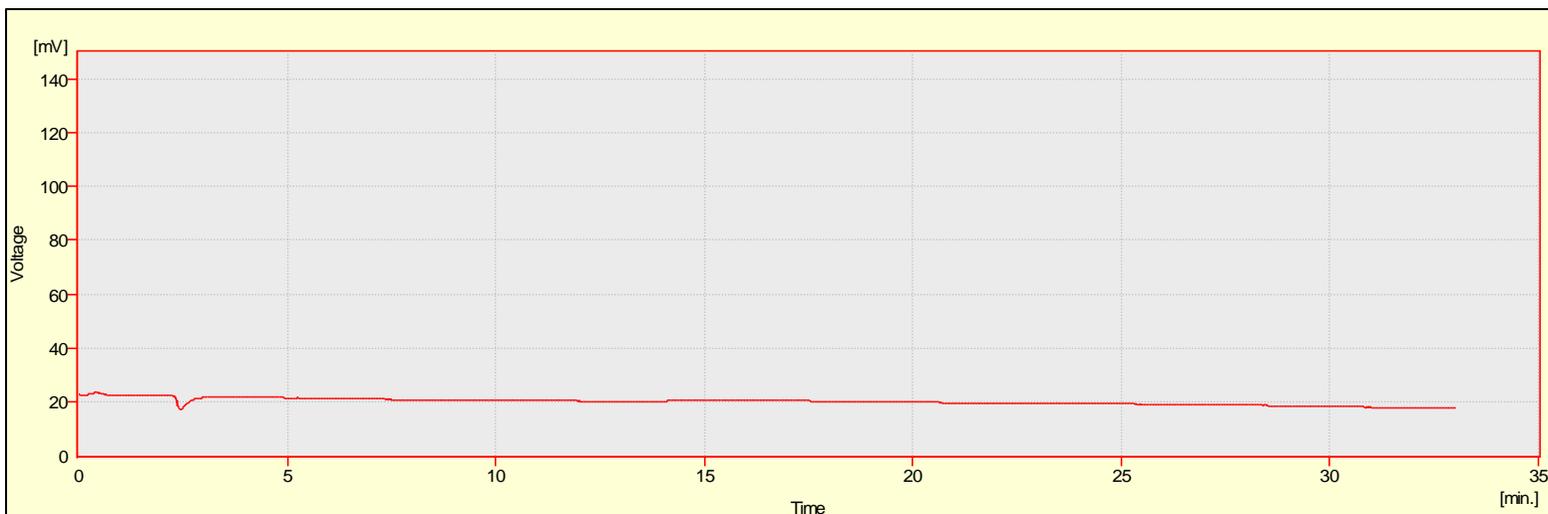


Figura 17- Cromatograma do ensaio em branco

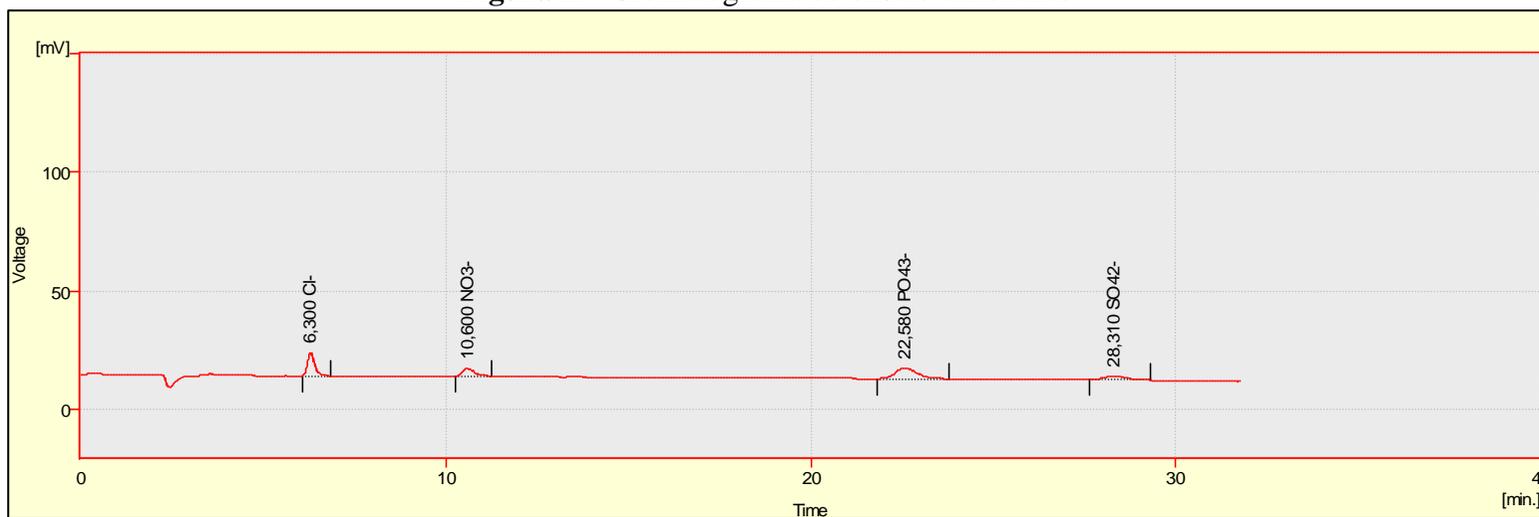


Figura 18- Cromatograma do padrão de controlo PC1 (1 mg/l Cl⁻, 1mg/l NO₃⁻, 5 mg/l PO₄³⁻ e 1 mg/l SO₄²⁻)

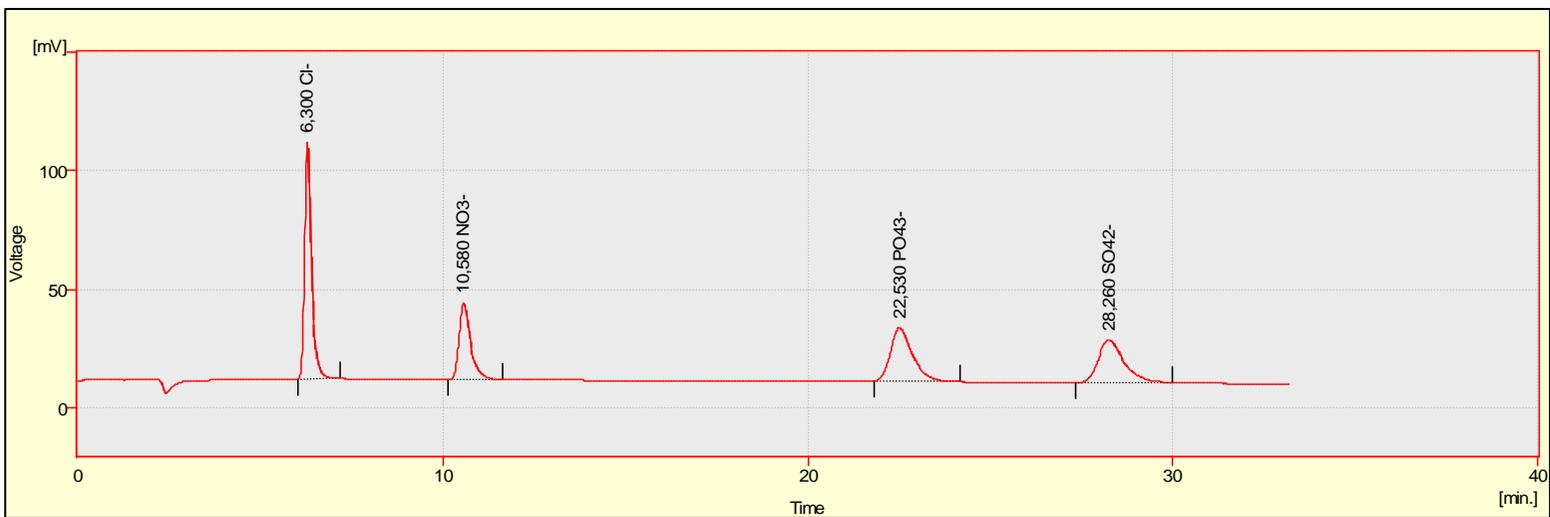


Figura 19- Cromatograma do padrão de controlo PC10 (10 mg/l Cl⁻, 10mg/l NO₃⁻, 25 mg/l PO₄³⁻ e 10 mg/l SO₄²⁻)

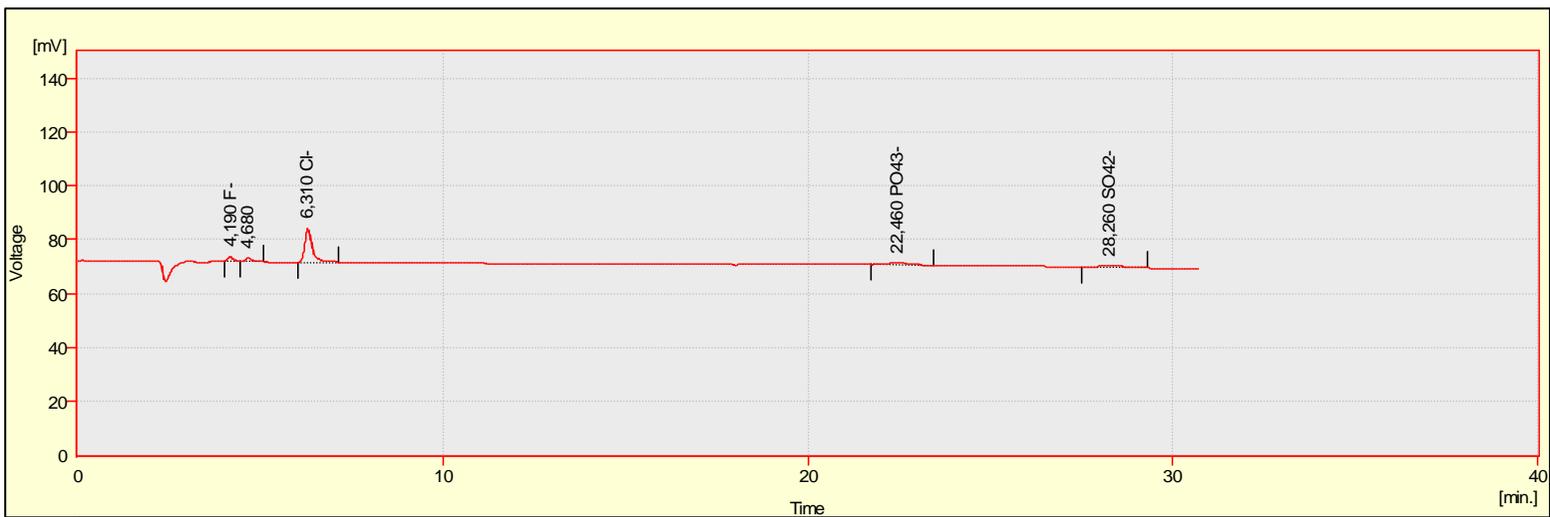


Figura 20- Cromatograma do duplicado da amostra SP7

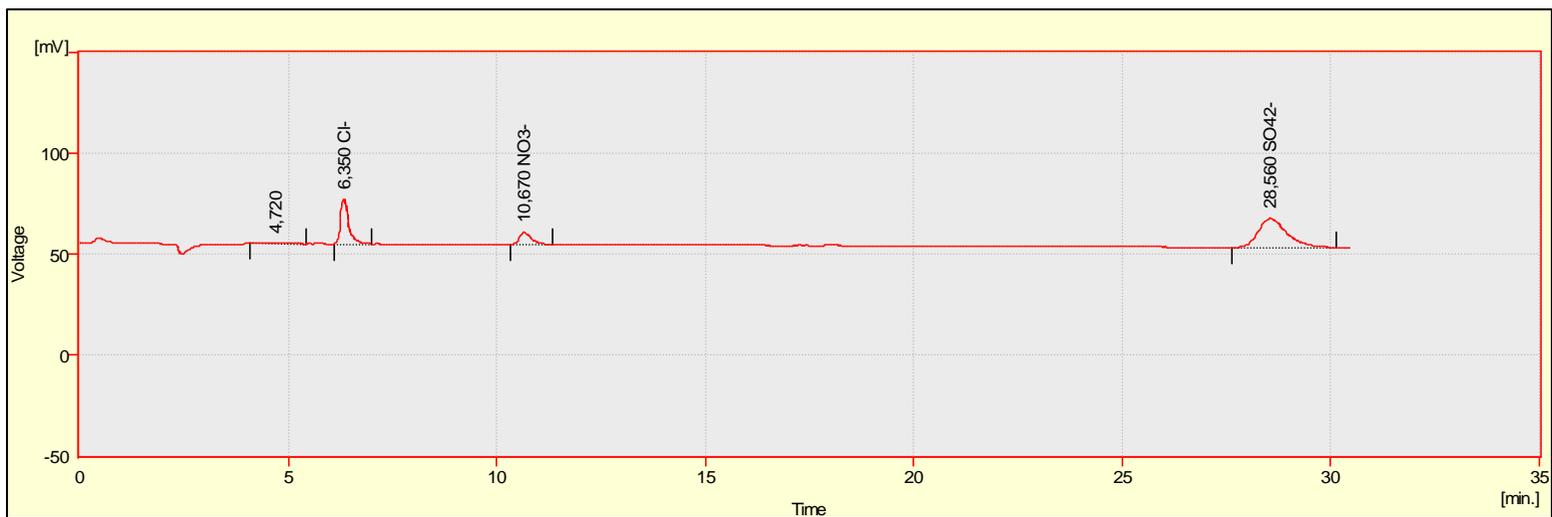


Figura 21- Cromatograma do ensaio de recuperação realizado no extracto aquoso da amostra SP5 adicionado de um padrão de 2mg/l

ANEXO IV

Curvas de Calibração para o sódio e o potássio

Tabela 8 - Valores utilizados na construção das curvas de calibração para o sódio e o potássio

Sódio		Potássio	
Conc. (mg/l)	Abs.	Conc. (mg/l)	Abs.
0,0	0,0	0,0	0,0
1,0	1,0	1,0	0,9
2,0	2,0	2,0	1,9
3,0	3,1	3,0	2,9
5,0	5,0	5,0	5,0

As equações são as seguintes:

- Sódio: $y = 1,0054x + 0,0081$ $R^2 = 0,9995$

- Potássio: $y = 1,0041x - 0,0689$ $R^2 = 0,9992$

Figura 22 - Curvas de calibração para o sódio e o potássio

