



IN MARI VIA CUA  
UNIWERSYTET GDAŃSKI  
WYDZIAŁ CHEMII

Pracownia studencka  
**Katedra Analizy Środowiska**

# Instrukcja do ćwiczeń laboratoryjnych

## Ćwiczenie nr 4

### **KWAŚNE DESZCZE – OCENA WPŁYWU NA MATERIAŁY BUDOWLANE**

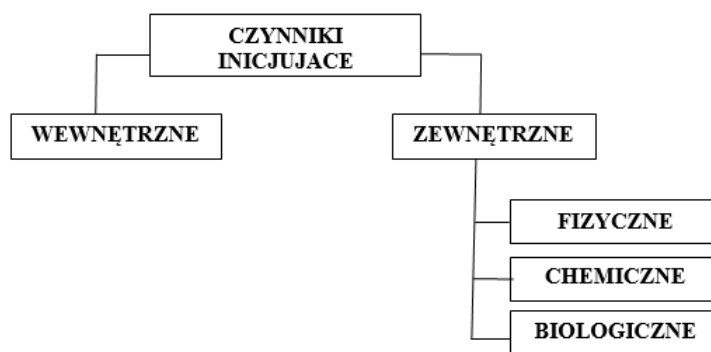
**Chemia Środowiska**

Gdańsk, 2022

## 1. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

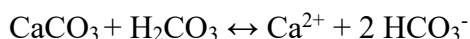
Każda konstrukcja budowlana w okresie swojego istnienia jest narażona na szereg czynników niszczących, które mogą doprowadzić do zmniejszenia użyteczności jej elementów i materiałów do takiego stopnia, że konstrukcja nie będzie w stanie spełniać podstawowych wymagań dotyczących użytkowości przed upływem projektowanego czasu eksploatacji obiektu. Zjawisko niszczenia materiałów stosowanych w budownictwie przebiegało w niewielkim stopniu do czasu rewolucji przemysłowej (XIX w.), w wyniku której znacznie zwiększyła się emisja gazowych zanieczyszczeń, na skutek spalania dużych ilości stałych i ciekłych paliw. Deterioracja skalnych materiałów budowlanych jest procesem powodującym pogorszenie ich jakości i trwałości w stopniu wymagającym zabiegów naprawczych.

Naturalnym procesem powodującym niszczenie surowców mineralnych użytych jako elementy budowlane jest wietrzenie. Istnieje wiele czynników, które są przyczyną stopniowego pogarszania się własności zastosowanych materiałów budowlanych i niszczenia obiektów zabytkowych, determinują one mechanizm i tempo wietrzenia. Jak pokazano na Rys. 1 wyróżniamy czynniki wewnętrzne obejmujące strukturę, skład chemiczny i mineralny materiałów budowlanych oraz czynniki zewnętrzne, które z kolei można podzielić na fizyczne (mechaniczne), chemiczne oraz biologiczne. **Wietrzenie mechanicznie** skutkuje zmianami fizycznymi, czyli rozpadem. Powodować je mogą następujące czynniki: czas, grawitacja, temperatura, ciśnienie, forma opadu atmosferycznego. Czynniki biologiczne prowadzące do wietrzenia mineralnych materiałów budowlanych obejmują bogactwo różnorodnych mikroorganizmów, roślin i zwierząt. Natomiast **wietrzenie chemiczne** doprowadza do zmian chemicznych, czyli rozkładu. Podstawowym czynnikiem oddziałującym jest tutaj woda opadowa, wsiąkająca w głąb materiału budowlanego i zmieniająca jego skład chemiczny. Ten rodzaj wietrzenia zachodzi na skutek **rozpuszczania** (solucji), **utleniania** (oksydacji), **uwodnienia** (hydratacji), karbonizacji lub **hydrolizy**.

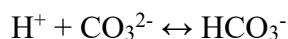


Rys. 1. Podział czynników powodujących wietrzenie skalnych materiałów budowlanych

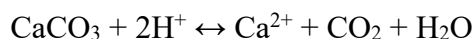
Skład najbardziej powszechnych materiałów budowlanych obejmujących marmur, wapień i piaskowiec oraz zaprawy murarskiej stanowią głównie węglany wapnia i magnezu. Jednym z procesów chemicznych, prowadzących do powolnej destrukcji materiałów konstrukcyjnych jest rozpuszczanie węglanu wapnia pod wpływem wody oraz dwutlenku węgla wg poniższych równań reakcji:



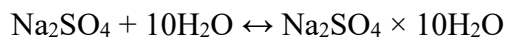
Dysocjacja obecnych w opadzie atmosferycznym kwasów (m.in. siarkowego i azotowego) jest źródłem jonów wodorowych (kationów oksoniowych), które ulegają reakcji z jonami węglanowymi.



W tym samym czasie zachodzi również proces przejścia jonów wapnia do roztworu zgodnie z przedstawionymi schematami reakcji:

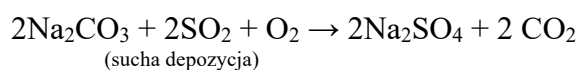
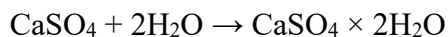
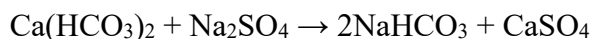
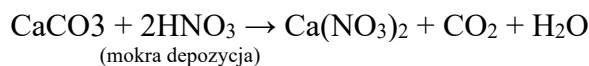
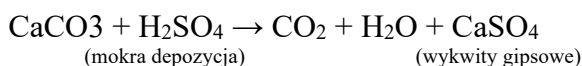
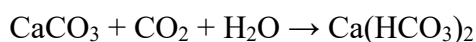


Woda stanowi jedno z największych zagrożeń dla materiałów budowlanych. Budynki są niszczone przez wody opadowe (deszcz, śnieg, grad), gruntowe oraz skondensowaną w ich wnętrzu parę wodną. Dodatkowym czynnikiem destrukcyjnym są zanieczyszczenia wód w postaci soli i kwasów (szczególnie w pobliżu ośrodków przemysłowych). Nagromadzone sole przyczyniają się do wystąpienia w murach stref wilgotnych. Odwracalne przyjmowanie i oddawanie wody najczęściej przebiega ze zmianami objętości krystalizujących soli, co prowadzi do niszczenia powierzchni, jak również do zmniejszenia wytrzymałości mechanicznej. Najgroźniejszą solą dla materiałów budowlanych jest siarczan(VI) sodu ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), który wraz ze zmianą stopnia uwodnienia zmienia objętość. Zjawisko to jest groźniejsze niż zamarzanie i topnienie wody zimą.



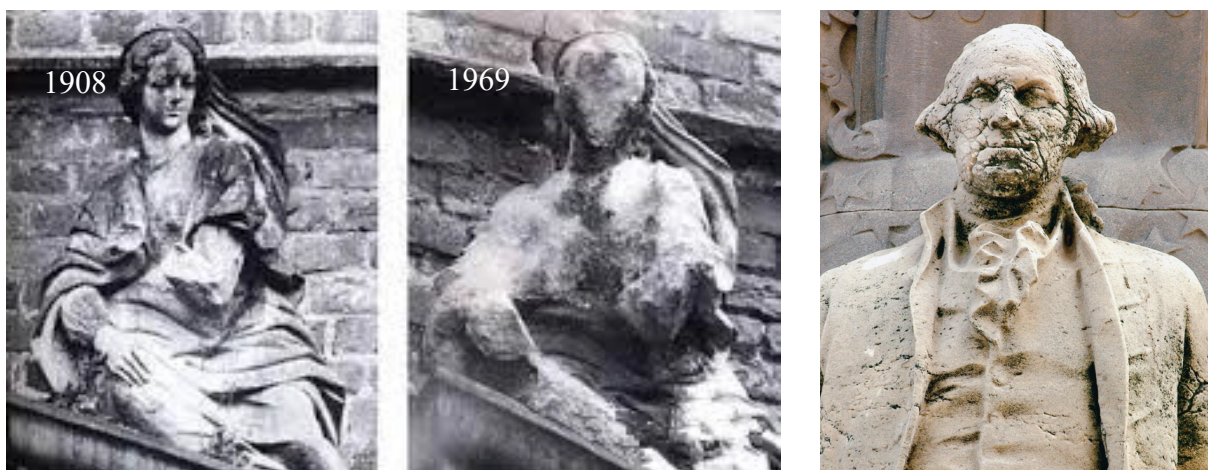
Woda zawarta w surowcach budowlanych inicjuje ich niszczenie chemiczne, fizyczne oraz biologiczne, przy czym czynniki chemiczne i biologiczne nie wywołują procesów destrukcyjnych w murach suchych, dlatego bardzo ważne jest osuszenie budynków nadmiernie zawilgoconych. Niszczące działanie wody na składniki materiałów budowlanych jest spowodowane ich rozpuszczaniem, pęcznieniem, wymywaniem, a także rozkładem chemicznym i fizycznym.

Przemiany w strukturze materiałów budowlanych, spowodowane działaniem wody zostały przedstawione w postaci równań chemicznych:



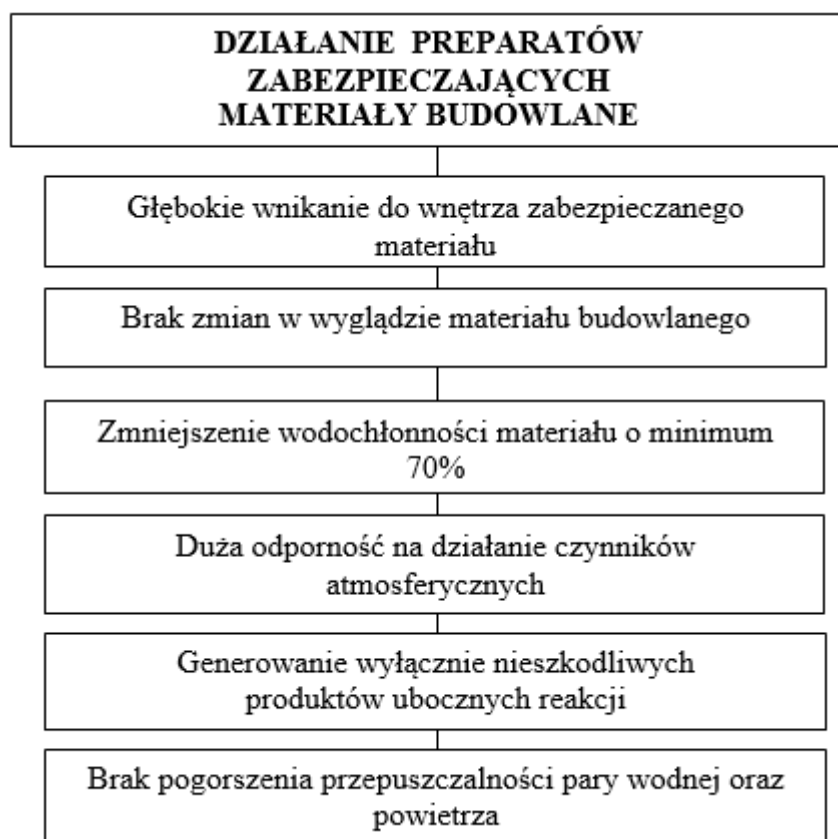
Istotnym procesem, prowadzącym do stopniowego niszczenia materiałów budowlanych oraz zachodzącym pomiędzy ich powierzchnią i środowiskiem zewnętrznym jest korozja. Zależnie od rodzaju materiału dominujące procesy mają charakter reakcji chemicznych (powstają łatwo rozpuszczalne związki niemające właściwości adhezyjnych lub trudno rozpuszczalne sole, które podczas krystalizacji zwiększają swoją objętość), procesów elektrochemicznych, mikrobiologicznych lub fizycznych (przemiany fazowe; uszkodzenia pod wpływem promieniowania; rozpuszczanie i wymywanie rozpuszczonych składników). Skutki procesów korozyjnych obejmują:

- zmniejszenie wytrzymałości mechanicznej,
- zarysowania i pękanie,
- rozpuszczanie się materiału,
- utworzenie się „wykwitów” na powierzchni,
- zmiana połysku i barwy.



Rys. 2 Przykłady destrukcyjnego działania kwaśnego opadu na zabytki.

W obliczu tak ważnego problemu, jakim jest niszczenie materiałów budowlanych, należy stosować odpowiednie środki zabezpieczające, które spowolnią działanie czynników destrukcyjnych. Kryteria działania preparatów chemicznych stosowanych w celu zwiększenia odporności materiałów konstrukcyjnych na czynniki zewnętrzne zostały zestawione na Rys. 3.



Rys. 3. Kryteria działania środków zabezpieczających materiały budowlane

Do najczęściej stosowanych środków ochrony materiałów konstrukcyjnych zaliczamy:

**1. Związki nieorganiczne:**

- fluorokrzemiany
- stężony roztwór szkła wodnego ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ )
- roztwór  $\text{Ba}(\text{OH})_2$

**2. Związki organiczne:**

- woski
- mydła metaliczne
- związki krzemoorganiczne
- polimery (polimetakrylan metylu, polichlorek winylu, żywice mocznikowe i formaldehydowe)

Spośród ww. preparatów i związków chemicznych wykorzystywanych do ochrony materiałów budowlanych substancje nieorganiczne (fluorokrzemiany, szkło wodne, wodorotlenek baru) charakteryzują się dużymi wartościami kątów zwilżania, co wpływa niekorzystnie na ich zdolność do wnikania wewnątrz zabezpieczanego materiału. Ponadto zastosowanie szkła wodnego jako środka zabezpieczającego zostało ograniczone z uwagi na możliwość reakcji z dwutlenkiem węgla zawartym w powietrzu i wytwarzaniem węglanów(IV) metali alkalicznych. W coraz mniejszym stopniu wykorzystuje się również mydła metaliczne, ponieważ wykazują one słabą penetrację materiału oraz niską przepuszczalność pary wodnej. Ich zastosowanie może spowodować zjawisko odparzenia, polegające na gromadzeniu się pary wodnej pod warstwą zabezpieczającą, co w konsekwencji (w wyższej temperaturze) skutkuje powstawaniem wybrzuszeń oraz pęknięć na powierzchni materiału zabezpieczanego. Zbliżone do mydeł metalicznych właściwości ochronne posiadają polimery organiczne, co stanowi o ich rzadkim zastosowaniu w ochronie materiałów budowlanych. Zdecydowanie najczęściej wykorzystywanymi środkami ochronnymi materiałów są preparaty stworzone na bazie związków krzemooorganicznych. Wykazują one szereg odpowiednich właściwości, które wynikają z ich struktury oraz energii wiązania siloksanowego (-Si-O-Si-), która jest ponad trzy razy większa od wartości energii wiązania C-C i wynosi 335 J/mol.

Właściwości preparatów zawierających związki krzemooorganiczne obejmują:

- odporność mechaniczną (właściwości smarne),
- odporność chemiczną (trwałość w obecności roztworów kwasów, zasad oraz niektórych rozpuszczalników organicznych),
- odporność cieplną (zakres temperatur: 50 °C - 250 °C),
- odporność na starzenie (niezmiennosć właściwości pod wpływem promieniowania UV),
- hydrofobowość (obniżenie wodochłonności zabezpieczanego materiału),
- adhezyjność (zwiększenie przyczepności do powierzchni materiału budowlanego),
- trwałość (niezmiennosć wyglądu materiału zabezpieczanego w miarę upływu czasu).

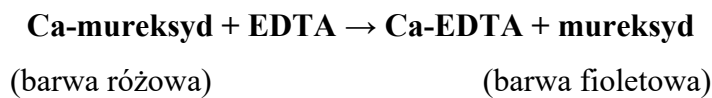
Związki krzemooorganiczne są powszechnie stosowane do hydrofobizacji materiałów konstrukcyjnych, ponieważ zapobiegają wnikaniu wody w głąb struktury zabezpieczanego materiału. Spośród nich można wyróżnić następujące grupy: silikoniany organiczne, alkoksylany, oligomery oraz żywice silikonowe.

Celem niniejszego ćwiczenia jest zapoznanie się ze skutkami działania czynników inicjujących proces destrukcji materiałów budowlanych na przykładzie kwaśnego opadu atmosferycznego oraz zbadanie wpływu środków zabezpieczających na spowolnienie procesu niszczenia materiałów konstrukcyjnych.

### 1.5. Kompleksometryczne oznaczanie stężenia wapnia – metoda wersenianowa

Po dodaniu do wody, zawierającej zarówno jony wapnia jak i magnezu, wersenianu sodowego najpierw zachodzi reakcja między wersenianem a wapniem. Oznaczenie zawartości wapnia w wodzie może być wykonane bezpośrednio, jeżeli jej próbka osiągnie odpowiednio wysokie pH, tak, że wystąpi prawie całkowite wytrącenie magnezu pod postacią wodorotlenku. Jednocześnie, używany jest wskaźnik, który reaguje tylko z jonami wapnia. Zmienia on swoje zabarwienie w momencie, gdy wszystkie jony wapnia przejdą w związek kompleksowy z wersenianem, przy pH próbki około 12 – 13.

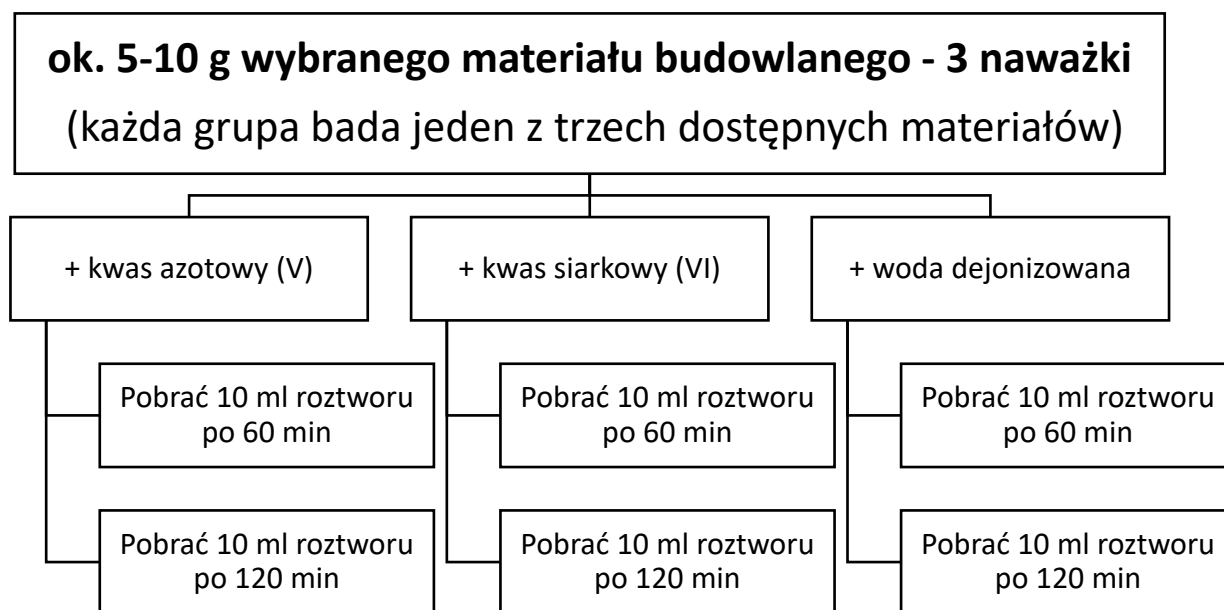
W oznaczeniu roztwór zawierający jony wapnia i magnezu miareczkuje się mianowanym roztworem EDTA w środowisku silnie zasadowym (pH 12-13) wobec mureksydu jako wskaźnika. Po zalkalizowaniu roztworu za pomocą NaOH jony  $Mg^{2+}$  strącają się w postaci  $Mg(OH)_2$  (osad może pozostać w roztworze). EDTA łącząc się z jonami wapnia wypiera wskaźnik z jego połączenia z wapniem – uwalnia się wolny wskaźnik o barwie fioletowej:



## 2. WYKONANIE ĆWICZENIA

### 2.1. Trawienie wybranych materiałów budowlanych

1. Stosując wagę techniczną zważyć trzy próbki wybranych przez prowadzącego materiałów budowlanych (marmur, kreda lub zaprawa murarska). Każda podgrupa analizuje wpływ kwaśnego opadu na jeden z wyżej wymienionych materiałów.
2. Następnie, zważone materiały budowlane umieścić w trzech zlewkach i zalać 50 ml jednego z roztworów kwasów (siarkowego i azotowego) lub wody destylowanej (próba kontrolna).
3. Po upływie odpowiednio: 60 i 120 minut, z każdej zlewki pobrać za pomocą pipety miarowej próbkę roztworu o objętości 10 ml. Pobrane próbki umieścić w odpowiednio opisanych, czystych kolbach stożkowych a następnie przeprowadzić oznaczenie zawartości jonów wapnia wobec kalcesu (**postępować zgodnie z pkt. 2.3.2**).



Zestaw szkła i sprzętu laboratoryjnego:

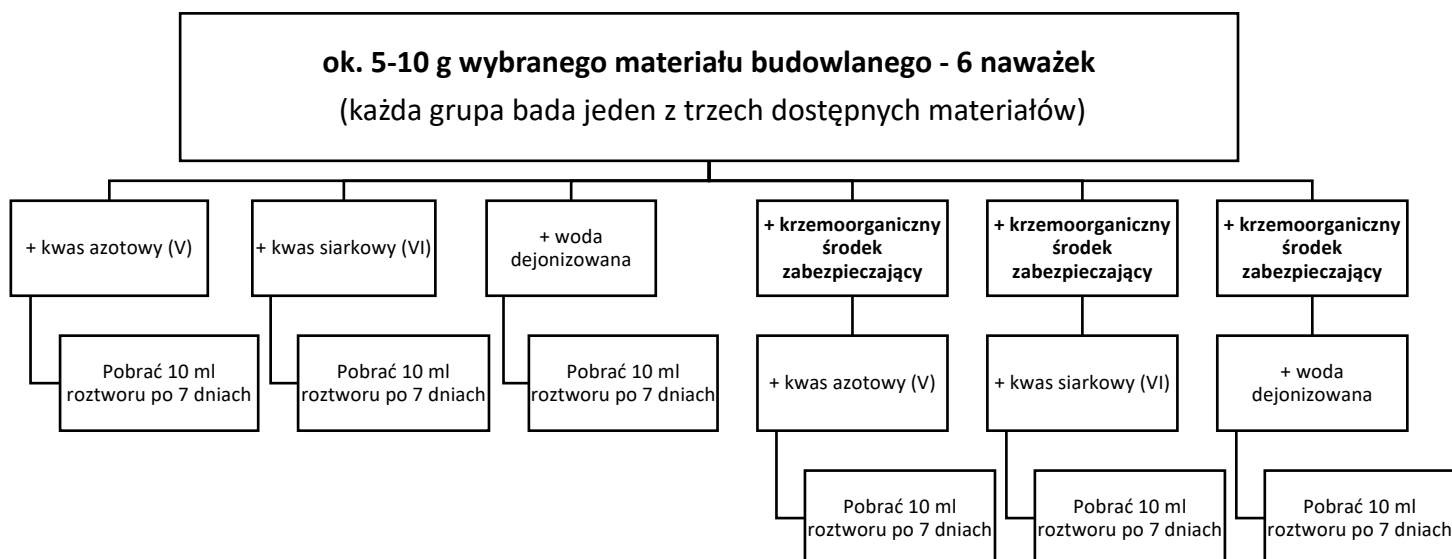
- waga laboratoryjna techniczna
- zlewka szklana poj. 200 ml – 3 szt.
- kolba stożkowa poj. 250 ml – 3 szt.
- pipeta jednomiarowa poj. 10 ml – 3 szt. (do każdego roztworu oddzielna pipeta)
- wodny roztwór  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pH=4,5)
- wodny roztwór  $\text{HNO}_3$  (pH=4,5)

## 2.2. Badanie wpływu środków zabezpieczających na zmniejszenie szybkości destrukcji materiałów budowlanych

1. Stosując wagę techniczną zważyć sześć próbek wybranego materiału budowlanego (marmur, kreda lub zaprawa murarska). Każda podgrupa analizuje wpływ kwaśnego opadu na jeden z wyżej wymienionych materiałów. Następnie, trzy próbki przygotowanego materiału budowlanego powlec przy użyciu pędzelka wybranym przez prowadzącego ćwiczenia krzemooorganicznym środkiem zabezpieczającym (tetraetoksyilan, Funcosil SL, Funcosil SNL) i pozostawić na 24 godziny do wyschnięcia.
2. Następnie materiały budowlane pokryte środkiem zabezpieczającym i bez warstwy ochronnej (kontrola) umieścić w szklanych zlewkach o pojemności 200 ml. Do zlewek dodać 30 ml roztworu kwasu siarkowego, azotowego lub wody destylowanej. Próbki muszą być całkowicie zanurzone w roztworach. Próbki pozostawić na 7 dni przykryte folią aluminiową.



3. Po upływie tygodnia za pomocą pipety miarowej, z każdej zlewki pobrać próbkę roztworu o objętości 10 ml. Pobrane próbki umieścić w odpowiednio opisanych, czystych kolbach stożkowych, aby przeprowadzić oznaczenie zawartości jonów wapnia kompleksometrycznie wobec kalcesu (**postępować zgodnie z pkt. 2.3.2**).



Zestaw szkła i sprzętu laboratoryjnego:

- waga laboratoryjna techniczna
- zlewka szklana o poj. 200 ml – 6 szt.
- kolba stożkowa o poj. 250 ml – 6 szt.
- pipeta jednomiarowa o poj. 10 ml – 6 szt. (do każdego roztworu oddzielna pipeta)
- pędzelek – 1 szt.
- folia aluminiowa
- wodny roztwór  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pH=4,5)
- wodny roztwór  $\text{HNO}_3$  (pH=4,5)

## 2.3. Kompleksometryczne oznaczenie zawartości jonów wapnia

### 2.3.1. Oznaczenie miana przygotowanego roztworu wersenianu dwusodowego

1. Do kolby stożkowej o pojemności 250 ml dodać 10 ml wzorcowego roztworu wapnia
2. Następnie dodać 90 ml wody destylowanej, 20 ml roztworu trójetanoloaminy, 3 ml roztworu KOH oraz 0,1 g kalcesu.
3. Zawartość kolby dokładnie wymieszać a następnie miareczkować roztworem wersenianu dwusodowego aż do momentu zmiany barwy z różowej na niebieską.

- Pod koniec miareczkowania (w momencie pojawienia się fioletowego zabarwienia) roztwór wersenianu dodawać ostrożnie, energicznie mieszając zawartość kolby po dodaniu każdej kropli
- miano ( $k$  [mg Ca<sup>2+</sup>/ml]) roztworu wersenianu względem jonów wapnia obliczyć wg wzoru:

$$k = \frac{4,01}{V}$$

gdzie:

4,01 - ilość mg Ca<sup>2+</sup> zawarta w 10 ml roztworu CaCl<sub>2</sub> użytego do miareczkowania

$V$  - objętość roztworu wersenianu zużyta do miareczkowania

Zestaw szkła i sprzętu laboratoryjnego:

- kolba stożkowa o poj. 250 ml – 1 szt.
- cylinder miarowy o poj.100 ml – 1 szt.
- pipeta o poj. 5, 10 ml
- biureta – 1 szt.
- roztwór wersenianu dwusodowego o stężeniu 0,01 M
- roztwór wzorcowy wapnia (0,01 M CaCl<sub>2</sub>).
- 30% wodny roztwór trójetanoloaminy (N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>)
- roztwór KOH, ok. 24 g/100 ml wody
- kalces, wskaźnik

**2.3.2. Oznaczanie wapnia w roztworach po trawieniu próbek materiałów budowlanych**

- Do kolby stożkowej o poj. 250 ml zawierającej 10 ml badanego roztworu po trawieniu wybranego materiału budowlanego (próbki pobrane zgodnie z wytycznymi części 2.1. i 2.2. niniejszej instrukcji), dodać 90 ml wody destylowanej, a następnie 20 ml roztworu trójetanoloaminy (dodaje się gdy w próbce znajdują się nadmierne ilości Fe, Al, Mn), 3 ml roztworu KOH oraz 0,1 g kalcesu.
- Po dodaniu wszystkich wyżej wymienionych odczynników zawartość kolby dokładnie wymieszać a następnie miareczkować roztworem wersenianu dwusodowego aż do momentu zmiany barwy z różowej na niebieską.
- Pod koniec miareczkowania (w momencie pojawienia się fioletowego zabarwienia) roztwór wersenianu dodawać ostrożnie, energicznie mieszając zawartość kolby po dodaniu każdej kropli.
- Zawartość wapnia w próbce ( $X$ ) wyrażoną w mg/l obliczamy według poniższego wzoru:

$$X = \frac{V_1 \times k \times 1000}{V_0}$$

gdzie:

$V_1$  - objętość roztworu wersenianu disodu zużytego do miareczkowania badanej próbki (ml)

$k$  – miano roztworu wersenianu disodu (mg  $\text{Ca}^{2+}$  / ml)

$V_0$  - objętość badanej próbki (ml)

Zestaw szkła i sprzętu laboratoryjnego:

- cylinder miarowy o poj.100 ml – 1 szt.
- pipeta o poj. 5, 10 ml
- biureta – 1 szt.
- roztwór wersenianu dwusodowego o stężeniu 0,01 M
- roztwór wzorcowy wapnia (0,01 M  $\text{CaCl}_2$ ).
- 30% wodny roztwór trójetanolaminy ( $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ )
- roztwór KOH, ok. 24g/100 ml wody
- kalces, wskaźnik

Część eksperymentalną opracowano na podstawie skryptu Wachowski L. , Kirszensztejn P. „Ćwiczenia z Podstaw Chemii Środowiska” pozycja 3 spisu literatury

### **3. LITERATURA**

1. Peter O'Neill: Chemia środowiska. Warszawa, Wrocław: PWN, 1997.
2. Adam Bielański: Podstawy Chemii Nieorganicznej. T. 2. Warszawa: PWN, 2002.
3. Piotr Kirszensztejn, Lech Wachowski: *Ćwiczenia z podstaw chemii środowiska*. Poznań: Wydawnictwo naukowe UAM, 1999.
4. Wykład: *Chemia w budownictwie*, dostęp on-line: [wb.pb.edu.pl/download/Wyklad-Chemia-w- budownictwie-1.pdf.html](http://wb.pb.edu.pl/download/Wyklad-Chemia-w- budownictwie-1.pdf.html)

### **4. SPRAWOZDANIE**

**W Sprawozdaniu należy umieścić i przedyskutować wyniki i obliczenia dla wszystkich materiałów budowlanych**

1. **Cel ćwiczenia** – opisanie głównego celu ćwiczenia i celów pobocznych (jeżeli występują)
2. **Część metodyczna** w formie mieszczącego się na jednej stronie schematu przedstawiającego najważniejsze etapy wykonanego eksperymentu umożliwiającego powtórzenie doświadczenia.

3. **Wyniki/ opracowanie wyników** - zebranie i zamieszczenie wszystkich uzyskanych na ćwiczeniu wyników i wykonywanych obliczeń\*
  - po zakończeniu oznaczania jonów wapnia w próbkach materiałów budowlanych po trawieniu należy sporządzić wykres zależności zawartości jonów  $\text{Ca}^{2+}$  w funkcji czasu trwania procesu trawienia wybranego do badań materiału. Zanotować dokładnie spostrzeżenia
  - dla wyników zebranych dla wszystkich materiałów budowlanych (marmur, kreda i zaprawa murarska) ocenić i porównać skuteczność testowanych powłok zabezpieczających (tetraetoksyilan, Funcosil SL, Funcosil SNL)
4. **Dyskusja i podsumowanie** - odwołanie do celu ćwiczenia; podsumowanie ćwiczenia; interpretacja uzyskanych wyników doświadczeń w oparciu o posiadaną wiedzę; w razie potrzeby odwołanie się do danych literaturowych.
5. **Spis wykorzystanej literatury**

**WYMAGANIA OGÓLNE:**

- tekst powinien być wyjustowany
- strony należy ponumerować
- wszystkie rysunki i tabele powinny zostać podpisane (tabele podpisujemy „nad tabelą”, rysunki „pod rysunkiem”) i powinny występować nawiązania do nich w tekście.
- \*zamieścić obliczenia niezbędne do wykonania doświadczenia i opracowania wyników; w sytuacji, gdy wykonuje się kilka obliczeń wg tego samego schematu zamieścić jedno przykładowe obliczenie
- stosować jednostki wszędzie, gdzie jest to wymagane
- sprawozdanie należy oddać w ustalonym terminie