

Estudo da influência da exposição a SO₂ e altas temperaturas nas propriedades de dois mármore

Ana Sofia Torquato Salvado Pinto Angélico

Dissertação para obtenção do grau de mestre em

Engenharia Geológica e de Minas

Orientadores: Professora Doutora Maria Amélia Alves Rangel Dionísio

Professora Doutora Edite Maria Gonçalves Martinho

Júri

Presidente: Professora Doutora Maria Matilde Mourão de Oliveira Carvalho Horta
Costa e Silva

Orientadora: Professora Doutora Edite Maria Gonçalves Martinho

Vogal: Professor Doutor Manuel Francisco Costa Pereira

Outubro 2020

Declaração

Declaro que o presente documento é um trabalho original da minha autoria e que cumpre todos os requisitos do Código de Conduta e Boas Práticas da Universidade de Lisboa.

Agradecimentos

Em primeiro lugar quero agradecer às orientadoras desta dissertação, professora Amélia Dionísio e professora Edite Martinho pelo apoio, disponibilidade e incentivo que me deram durante a realização da dissertação.

Fica também um agradecimento ao professor Gustavo Paneiro por toda a ajuda, esclarecimentos e conselhos. Ao professor Carlos Galhano da FCT-UNL pela disponibilidade e ajuda com o colorímetro. Ao professor Manuel Francisco Costa Pereira pela disponibilidade para a análise DRX e ao Sr. Jorge Paulo Fernandes pelo corte das amostras. A professora Manuela Mendes pela sua disponibilidade e ajuda. E por fim ao Centro de Estudos de Cultura História, Artes e Património fica um agradecimento pelo fornecimento das amostras para a realização desta dissertação.

Ao meu colega e amigo Alexandre Almeida, muito obrigada por todo o apoio e amizade

Um profundo agradecimento à minha amiga Marta Gonzalez que me acompanha desde o primeiro dia de faculdade, e que esteve a meu lado durante a realização desta dissertação e incentivou nos piores momentos.

Por fim, dirijo um grande agradecimento aos meus pais por me apoiarem financeiramente e psicologicamente durante todo o meu percurso universitário.

Resumo

Neste estudo foi realizada a comparação dos efeitos das elevadas temperaturas, em duas variedades de mármore português com e sem exposição a uma atmosfera rica em SO₂ (25 ppm). As amostras foram aquecidas a 600°C durante 2h, e submetidas a arrefecimento rápido (imersão em água à temperatura ambiente) e lento (dentro da mufla). Para a caracterização dos mármore foram avaliadas algumas propriedades físicas (brilho, cor, coeficiente de absorção de água por capilaridade, porosidade aberta, densidade aparente, velocidade das ondas elásticas e módulos de elasticidade).

A exposição a SO₂ induziu alterações nas características superficiais em ambos as variedades de mármore, com redução do brilho e luminosidade. Nas propriedades petrofísicas não foram observadas alterações assinaláveis.

O envelhecimento térmico (com os dois tipos de arrefecimento) dos dois grupos de amostras (com e sem exposição a SO₂) causou um aumento significativo na porosidade aberta, no coeficiente de absorção de água por capilaridade, e redução das velocidades das ondas e parâmetros elásticos. Estas alterações foram acompanhadas de uma modificação da cor das superfícies (maior luminosidade e aumento das coordenadas cromáticas a* e b*). No brilho foram observados comportamentos distintos entre as amostras de referência e expostas a SO₂. O brilho das amostras de referência sofreu uma redução, no entanto nas amostras expostas a SO₂ as alterações são negligenciáveis. O tipo de arrefecimento também influenciou as propriedades físicas avaliadas tendo-se registado maiores alterações nas amostras submetidas a arrefecimento rápido.

Palavras-chave: Mármore Portugueses; Envelhecimento acelerado; SO₂; Temperatura (600°C); Arrefecimento lento e rápido, Propriedades físicas.

Abstract

In this study, a comparison of the effects of high temperatures was carried out on two varieties of Portuguese marble with and without exposure to an atmosphere rich in SO₂ (25ppm). The samples were heated to 600°C for 2h, and subjected to rapid cooling (immersion in water at room temperature) and slow cooling (inside the oven). The evaluation of their behavior involved quantification of color, gloss, capillarity water absorption, open porosity, apparent density, velocity of elastic waves and elastic modules.

Exposure to SO₂ induced changes in the surface characteristics of both marble varieties, with a reduction in gloss and luminosity. In the petrophysical properties, no significant changes were observed.

The thermal aging (with the two types of cooling) of the two groups of samples (with and without exposure to SO₂) caused a significant increase in open porosity, in capillary water absorption coefficient, accompanied by a reduction in P and S waves velocity and elastic constants. These changes were accompanied by a change in the color of the surfaces (greater luminosity and increased chromatic coordinates a* and b*). In the gloss, different behaviors were observed between the reference samples and the samples exposed to SO₂. In the reference samples was observed a reduction of the gloss, however in the samples exposed to SO₂ the changes are negligible. The type of cooling also influenced the physical properties evaluated, with greater changes in samples subjected to rapid cooling.

Keyword: Portuguese marbles; Accelerated ageing tests; SO₂, Temperature (600°C), Rapid and slow cooling, Physical properties..

Tabela de Conteúdos

AGRADECIMENTOS	III
RESUMO	V
ABSTRACT	VII
TABELA DE CONTEÚDOS	IX
LISTA DE FIGURAS	XI
LISTA DE TABELAS	XVII
LISTA DE ACRÓNIMOS	XVIII
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. APRESENTAÇÃO DO TEMA	1
1.2. OBJETIVOS	3
1.3. ESTRUTURA E ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO	3
2. ESTADO DE ARTE	5
2.1. EFEITOS DOS CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS NOS MATERIAIS PÉTREOS: A AÇÃO DO DIÓXIDO DE ENXOFRE	5
2.1.1. <i>Métodos de Investigação</i>	5
2.1.2. <i>Desempenho das rochas</i>	6
2.1.2.1. Alteração mineralógica e física do mármore	7
2.2. EFEITO DAS ELEVADAS TEMPERATURAS NOS MATERIAIS ROCHOSOS	11
2.2.1. <i>Métodos de Investigação</i>	11
2.2.2. <i>Desempenho da pedra aplicada em edifícios</i>	14
2.2.3. <i>Estudos petrográficos e petrofísicos no mármore</i>	15
2.2.3.1. Alteração mineralógica	15
2.2.3.2. Alteração das características superficiais	16
2.2.3.3. Alteração das propriedades petrofísicas	18
3. MATERIAIS E TRABALHO EXPERIMENTAL	23
3.1. MATERIAIS	23
3.2. MÉTODOS	25
3.2.1. <i>Desenho Experimental</i>	25
3.2.2. <i>Ensaio de Envelhecimento Acelerado</i>	26
3.2.2.1. Ensaio de exposição contínua a SO ₂	26
3.2.2.2. Ensaio de Envelhecimento Térmico	27
3.2.3. <i>Caraterização Experimental</i>	27
3.2.3.1. Análise por Difração Raios X	28
3.2.3.2. Análise por Microscópia Eletrónica de Varrimento	28
3.2.3.3. Propriedades físicas	28

4. RESULTADOS	33
4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	33
4.2. CARACTERÍSTICAS SUPERFICIAIS	35
4.3. PROPRIEDADES PETROFÍSICAS	43
4.3.1. <i>Densidade aparente, porosidade aberta e coeficiente de absorção de água por capilaridade</i>	43
4.3.2. <i>Velocidade de propagação das ondas e parâmetros elásticos</i>	51
5. DISCUSSÃO	71
6. CONCLUSÕES E DESENVOLVIMENTOS FUTUROS	74
6.1. CONCLUSÕES	74
6.2. DESENVOLVIMENTOS FUTUROS	75
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	76
8. ANEXOS	80

Lista de figuras

Figura 1.1 - Efeitos da Poluição Atmosférica, distinção entre antes (seta vermelha) e após limpeza (seta amarela); a)- Telhado do Mosteiro da Batalha (Retirado de Vazão [8]); b)Zona da Igreja do Mosteiro do Jerónimos.	2
Figura 2.1 – Aparecimento de crostas negras: a)Cariátide em 1916; b)Cariátide com crostas negras (Adaptado de Gauri [11]).....	7
Figura 2.2 – Amostras de mármore recolhidas no Palácio Cà Pesaro (Veneza). Microscopia dos cristais de gesso. Ampliação de: (a) 121X, (b) 485x; 25,8kV (Adaptado de Fassina [24]).....	8
Figura 2.3 – Oxidação do dióxido de enxofre: (a) na atmosfera; (b) na superfície da rocha, e subsequente ataque do ácido sulfúrico (Adaptado de Fassina [24]).....	8
Figura 2.4 - Absorção de dióxido de enxofre na superfície da rocha por via seca (Retirado de Fassina [24]).	9
Figura 2.5 – Relação entre humidade relativa e: a) velocidade de deposição do SO ₂ via seca (vd); e b) resistência da superfície (rc). Concentração de SO ₂ na câmara foi 50ppb, e a temperatura 26°C (Retirado de Spike et al. [12]).	9
Figura 2.6 – Relação entre a concentração de SO ₂ em ppm, e duração do processo de degradação de um mármore, para uma recessão de 1cm (Retirado de Pervez e Pandey [17]).....	10
Figura 2.7 – Distribuição de gesso numa superfície de mármore calcítico puro. A principal ocorrência de gesso em junções triplas de grãos e contornos de grãos é marcada por linhas e setas, respetivamente (Adaptado de Malaga-Starzec et al. [26]).	10
Figura 2.8 – Metodologias adotadas por diferentes autores para simular os efeitos das elevadas temperaturas nos materiais pétreos: vantagens e desvantagens.	12
Figura 2.9 - Propriedades físicas e mecânicas mais estudadas na avaliação das alterações induzidas pela temperatura em materiais rochosos (Retirado de Martinho e Dionísio [4]).	13
Figura 2.10 – Formas de deterioração causadas numa coluna de mármore por efeito de um incêndio (Adaptado de Koca et al. [31]).....	14
Figura 2.11 – Diagrama ilustrativo do mecanismo de degradação da calcite devido a ciclos térmicos. (a) Anisotropia da calcite durante o aquecimento; (b) calcite na matriz do mármore numa situação inicial; (c) expansão e contração da calcite; observadas durante o aquecimento e (d) contração e expansão da calcite observadas durante o arrefecimento. (Retirado de Siegesmund and Sneathlage [3]).....	15
Figura 2.12 – Evolução das amostras de mármore após exposição a 800°C (Adaptado de Ozguven and Ozcelik [10]).	16
Figura 2.13 – Exemplo de mudanças de cor em pedras naturais (calcário e mármore) por efeito de temperatura (Adaptado de Ozguven and Ozcelik [10]).	17
Figura 2.14 – Valor do brilho em amostras de mármore durante: (a) ensaio de choque térmico; (b) ensaio de envelhecimento térmico (Adaptado de Sarici [21]).	18

Figura 2.15 – Variação da porosidade efetiva (P) em função da temperatura: (a) Denizli Travertine (DT), e (b) Afyon White Marble (AW) (Adaptado de Yavuz et al. [34]).	19
Figura 2.16 – Mármore Carrara (SMM); NT, micro-mosaico dos grãos de calcite observado em microscópico óptico polarizado (nicóis cruzados) antes do pré-ciclo térmico; T1, fluorescência do micro-mosaico dos grãos de calcite após o primeiro ciclo térmico; T2, fluorescência do micro-mosaico dos grãos de calcite após o segundo ciclo térmico, microfissuras transcristalinas (setas vermelhas) (Adaptado de Murru et al. [38]).	20
Figura 2.17 – Evolução da densidade aparente de 4 mármore até 800°C (Adaptado de Ozguven e Ozcelik [9]).	20
Figura 2.18 – Variação da velocidade de propagação das ondas P (Vp) em relação ao valor inicial (Vpi), entre os 0° e 500°C, para diferentes materiais: calcários Finike Lymra (FL) e Burdur Beige (BB); mármore Afyon White (AW) e Mugla White (MW); e o travertino Denizli Travertine (DT) (Retirado de Yavuz et. al.[34]).	21
Figura 2.19 – Relação entre a velocidade media das ondas P e S, para valores entre 105°C e os 600°C no mármore Valdieri (Adaptado de Vagnon et al.[39]).	22
Figura 3.1 – Mapa geológico da região do Anticlinal de Estremoz com localização das pedreiras de onde foi coligido material para estudo (Adaptado de Carvalho [47]).	24
Figura 3.2 – Exemplo de uma das amostras da Maroteira, com a designação da variedade e das faces identificadas: Faces A com a cor rosa; Faces B com a cor laranja; e Faces C com a cor verde.	24
Figura 3.3 – Esquema de distribuição das amostras, função dos ensaios realizados.	25
Figura 3.4 – Ciclo de contaminação das amostras por exposição continua a SO ₂ em câmara climática.	26
Figura 3.5 – Rampa de aquecimento registada pela mufla.	27
Figura 3.6 – Sistema de coordenadas do CIELAB (Retirado de Sarici [21]).	29
Figura 3.7 - Método do pulso eletrónico; (a)- Equipamento de Emissão e Leitura do pulso eletrónico; (b)- Sensor das ondas P; (c)- Sensor das ondas S.	32
Figura 4.1 – Provetes da Maroteira.	34
Figura 4.2 – Provetes da Encostinha.	34
Figura 4.3 – Espectros de DRX das amostras da Maroteira e Encostinha. Legenda: Cc – calcite; Qz – quartzo; Mo – moscovite; Fg – Flogopite.	35
Figura 4.4 – Alteração provocada pelo ensaio de exposição de SO ₂ : a)Maroteira: b) Encostinha.	38
Figura 4.5 – Valor médio do brilho das amostras sãs, após exposição SO ₂ e ensaio de envelhecimento térmico a) – Maroteira; b) – Encostinha.	38
Figura 4.6 – Alteração provocada pelo ensaio de envelhecimento térmico nas amostras contaminadas com SO ₂ : a) Maroteira submetidas a arrefecimento lento: b) Maroteira submetidas a arrefecimento rápido; c)Encostinha submetidas a arrefecimento lento: d) Encostinha submetidas a arrefecimento rápido.	39

Figura 4.7 – Alteração provocada pelo o ensaio de envelhecimento térmico nas amostras de referência: a)Maroteira após arrefecimento lento: b) Maroteira submetidas a arrefecimento rápido; c)Encostinha submetidas a arrefecimento lento: d) Encostinha submetidas a arrefecimento rápido.	39
Figura 4.8 - Gráfico de dispersão dos valores obtidos para ΔE_{ab}^* , ΔL^* , Δa^* e Δb^* das amostras da Maroteira (1- 16) após ensaio de contaminação com SO ₂	40
Figura 4.9 - Gráfico de dispersão dos valores obtidos para ΔE^* , ΔL^* , Δa^* e Δb^* das amostras da Encostinha (1- 16) após ensaio de contaminação com SO ₂	40
Figura 4.10 – Valor médio da coordenada L* das amostras sãs, após exposição SO ₂ e ensaio de envelhecimento térmico: a)- Amostras da Maroteira; b)- Amostras da Encostinha.....	41
Figura 4.11 - Gráfico de dispersão 2D, com eixos coloridos com as cores referentes aos eixos a* e b* do sistema de coordenadas CIELAB, e os pontos obtidos nas amostra da Maroteira; (a) Amostras 1-8; (b) Amostras 9-16; (c) Amostras 17 – 24; (d)Amostras 25 – 32.	42
Figura 4.12 - Gráfico de dispersão 2D, com eixos coloridos com as cores referentes aos eixos a* e b* do sistema de coordenadas CIELAB, e os pontos obtidos nas amostra da Encostinha; (a) Amostras 1-8; (b) Amostras 9-16; (c) Amostras 17 – 24; (d)Amostras 25 – 32.	42
Figura 4.13 – Exemplos da cinética de absorção de água por capilaridade de amostras representativas do mármore da: a)Maroteira -linha contínua; e b) Encostinha – linha picotada.	45
Figura 4.14 – Exemplos da cinética de absorção de água por capilaridade de amostras representativas do mármore da Maroteira: a) de referência (linha picotada); b) contaminadas com SO ₂ (linha contínua).	45
Figura 4.15 - Exemplos de cinética de absorção de água por capilaridade de amostras representativas do mármore da Encostinha: a) de referência (linha picotada); b) contaminadas com SO ₂ (linha contínua).	46
Figura 4.16 – Imagens SEM da amostra 15 da Maroteira após o ensaio de exposição contínua com SO ₂ (setas indicam fissuras e vazios encontrados).....	46
Figura 4.17 - Imagens SEM da amostra 15 da Encostinha após o ensaio de exposição contínua com SO ₂ (setas indicam fissuras e vazios encontrados).....	47
Figura 4.18 - Exemplos de cinética de absorção de água por capilaridade de amostras representativas do mármore da Maroteira: a) contaminadas com SO ₂ (linha contínua); b) após envelhecimento térmico (linha tracejada).	48
Figura 4.19 - Exemplos de cinética de absorção de água por capilaridade de amostras representativas do mármore da Encostinha: a) contaminadas com SO ₂ (linha contínua); b) após envelhecimento térmico (linha tracejada).	48
Figura 4.20 - Exemplos de cinética de absorção de água por capilaridade de amostras representativas do mármore da Maroteira: a) de referência (linha picotada); b) após envelhecimento térmico (linha tracejada).	49

Figura 4.21 - Exemplos de cinética de absorção de água por capilaridade de amostras representativas do mármore da Encostinha: a) de referência (linha picotada); b) após envelhecimento térmico (linha tracejada).	49
Figura 4.22 - Variação média da porosidade aberta das amostras da Maroteira e Encostinha após os ensaios de envelhecimento.	50
Figura 4.23 - Variação média do coeficiente de capilaridade das amostras da Maroteira e Encostinha após os ensaios de envelhecimento.	50
Figura 4.24 – Velocidade das ondas P nas amostras da Maroteira: a) de referência; b)após ensaio exposição a SO₂; c) após ensaio exposição a SO₂ e ensaio de envelhecimento térmico com arrefecimento lento; d) após ensaio exposição a SO₂ e ensaio de envelhecimento térmico com arrefecimento rápido; e) após ensaio envelhecimento térmico com arrefecimento lento; e) após ensaio envelhecimento térmico com arrefecimento rápido.	54
Figura 4.25 – Velocidade das ondas P nas amostras da Encostinha: a) de referência; b)após ensaio exposição a SO₂; c) após ensaio exposição a SO₂ e ensaio de envelhecimento térmico com arrefecimento lento; d) após ensaio exposição a SO₂ e ensaio de envelhecimento térmico com arrefecimento rápido; e) após ensaio envelhecimento térmico com arrefecimento lento; e) após ensaio envelhecimento térmico com arrefecimento rápido.	55
Figura 4.26 – Velocidade das ondas S nas amostras da Maroteira: a) de referência; b)após ensaio exposição a SO₂; c) após ensaio exposição a SO₂ e ensaio de envelhecimento térmico com arrefecimento lento; d) após ensaio exposição a SO₂ e ensaio de envelhecimento térmico com arrefecimento rápido; e) após ensaio envelhecimento térmico com arrefecimento lento; e) após ensaio envelhecimento térmico com arrefecimento rápido.	57
Figura 4.27 – Velocidade das ondas S nas amostras da Encostinha: a) de referência; b)após ensaio exposição a SO₂; c) após ensaio exposição a SO₂ e ensaio de envelhecimento térmico com arrefecimento lento; d) após ensaio exposição a SO₂ e ensaio de envelhecimento térmico com arrefecimento rápido; e) após ensaio envelhecimento térmico com arrefecimento lento; e) após ensaio envelhecimento térmico com arrefecimento rápido.	58
Figura 4.28 – Vp/Vs nas amostras da Maroteira: a) de referência; b)após ensaio exposição a SO₂; c) após ensaio exposição a SO₂ e ensaio de envelhecimento térmico com arrefecimento lento; d) após ensaio exposição a SO₂ e ensaio de envelhecimento térmico com arrefecimento rápido; e) após ensaio envelhecimento térmico com arrefecimento lento; e) após ensaio envelhecimento térmico com arrefecimento rápido.	59
Figura 4.29 – Vp/Vs nas amostras da Encostinha: a) de referência; b)após ensaio exposição a SO₂; c) após ensaio exposição a SO₂ e ensaio de envelhecimento térmico com arrefecimento lento; d) após ensaio exposição a SO₂ e ensaio de envelhecimento térmico	

com arrefecimento rápido; e) após ensaio envelhecimento térmico com arrefecimento lento; e) após ensaio envelhecimento térmico com arrefecimento rápido.	60
Figura 4.30 – Coeficiente de poisson, ν, nas amostras da Maroteira: a) de referência; b) após ensaio exposição a SO₂; c) após ensaio exposição a SO₂ e ensaio de envelhecimento térmico com arrefecimento lento; d) após ensaio exposição a SO₂ e ensaio de envelhecimento térmico com arrefecimento rápido; e) após ensaio envelhecimento térmico com arrefecimento lento; e) após ensaio envelhecimento térmico com arrefecimento rápido.	61
Figura 4.31 – Coeficiente de poisson, ν, nas amostras da Encostinha: a) de referência; b) após ensaio exposição a SO₂; c) após ensaio exposição a SO₂ e ensaio de envelhecimento térmico com arrefecimento lento; d) após ensaio exposição a SO₂ e ensaio de envelhecimento térmico com arrefecimento rápido; e) após ensaio envelhecimento térmico com arrefecimento lento; e) após ensaio envelhecimento térmico com arrefecimento rápido.	62
Figura 4.32 – Módulo de cisalhamento, μ, o nas amostras da Maroteira: a) de referência; b) após ensaio exposição a SO₂; c) após ensaio exposição a SO₂ e ensaio de envelhecimento térmico com arrefecimento lento; d) após ensaio exposição a SO₂ e ensaio de envelhecimento térmico com arrefecimento rápido; e) após ensaio envelhecimento térmico com arrefecimento lento; e) após ensaio envelhecimento térmico com arrefecimento rápido.	64
Figura 4.33 – Módulo de cisalhamento, μ, nas amostras da Encostinha: a) de referência; b) após ensaio exposição a SO₂; c) após ensaio exposição a SO₂ e ensaio de envelhecimento térmico com arrefecimento lento; d) após ensaio exposição a SO₂ e ensaio de envelhecimento térmico com arrefecimento rápido; e) após ensaio envelhecimento térmico com arrefecimento lento; e) após ensaio envelhecimento térmico com arrefecimento rápido.	65
Figura 4.34 – Módulo compressibilidade, K, nas amostras da Maroteira: a) de referência; b) após ensaio exposição a SO₂; c) após ensaio exposição a SO₂ e ensaio de envelhecimento térmico com arrefecimento lento; d) após ensaio exposição a SO₂ e ensaio de envelhecimento térmico com arrefecimento rápido; e) após ensaio envelhecimento térmico com arrefecimento lento; e) após ensaio envelhecimento térmico com arrefecimento rápido.	66
Figura 4.35 – Módulo compressibilidade, K, nas amostras da Encostinha: a) de referência; b) após ensaio exposição a SO₂; c) após ensaio exposição a SO₂ e ensaio de envelhecimento térmico com arrefecimento lento; d) após ensaio exposição a SO₂ e ensaio de envelhecimento térmico com arrefecimento rápido; e) após ensaio envelhecimento térmico com arrefecimento lento; e) após ensaio envelhecimento térmico com arrefecimento rápido.	67
Figura 4.36 – Módulo Young, E, nas amostras da Maroteira: a) de referência; b) após ensaio exposição a SO₂; c) após ensaio exposição a SO₂ e ensaio de envelhecimento térmico com	

arrefecimento lento; d) após ensaio exposição a SO₂ e ensaio de envelhecimento térmico com arrefecimento rápido; e) após ensaio envelhecimento térmico com arrefecimento lento; e) após ensaio envelhecimento térmico com arrefecimento rápido.68

Figura 4.37 – Módulo Young, E, nas amostras da Encostinha: a) de referência; b) após ensaio exposição a SO₂; c) após ensaio exposição a SO₂ e ensaio de envelhecimento térmico com arrefecimento lento; d) após ensaio exposição a SO₂ e ensaio de envelhecimento térmico com arrefecimento rápido; e) após ensaio envelhecimento térmico com arrefecimento lento; e) após ensaio envelhecimento térmico com arrefecimento rápido.69

Figura 4.38 – Variação média em percentagem de V_p, V_s, V_p/V_s, ν , μ , K, e E após o ensaio de envelhecimento térmico das amostras da: a) Maroteira; e b) Encostinha.70

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Resultados da velocidade das ondas P em três direções ortogonais, e índices de anisotropia do: Statuario Michelangelo Marble (SMM) e Santa Caterina di Pittinuri Limestone (SCL)(Retirado de Murru et al. [38]).....	22
Tabela 3.1 – Caracterização das variedades de mármore Rosa Venado da Maroteira e Rosa Venado do Olival da Encostinha.....	23
Tabela 4.1 - Resultados do brilho, coordenadas cromáticas e variação total da cor das amostras de referência da Maroteira e Encostinha, e após o ensaio de exposição contínua a SO ₂ e ao ensaio de envelhecimento térmico (arrefecimento lento e arrefecimento rápido).	36
Tabela 4.2 - Resultados da densidade aparente, porosidade aberta e coeficiente de absorção de água por capilaridade das amostras da Maroteira e Encostinha: valores de referências, após o ensaio de exposição contínua a SO ₂ e após ensaio de envelhecimento térmico (arrefecimento lento e arrefecimento rápido).....	44
Tabela 4.3 - Resultados de Vp,Vs, Vp/Vs, μ , K, E, ν , dm e dM das amostras da Maroteira e Encostinha de referências e após o ensaio de exposição contínua a SO ₂ e ensaio de envelhecimento térmico (arrefecimento lento e arrefecimento rápido).	52

Lista de Acrónimos

CECHAP	Centro de Estudos de Cultura História, Artes e Património
LAMPIST	Laboratório de Mineralogia e Petrologia do Instituto Superior Técnico
GeoLab	Laboratório de Geociências e Geotecnologias do Instituto Superior Técnico
DRX	Difração de Raios-X
MEV	Microscópio Eletrónico de Varrimento
FTIR	Espectroscopia de Infravermelhos com transformada de Fourier
M	Rosa Venado da Maroteira
E	Rosa Venado do Olival da Encostinha
AL	Arrefecimento Lento
AR	Arrefecimento Rápido
C	Coefficiente de Absorção de água por Capilaridade
po	Porosidade Aberta
ρ	Densidade Aparente
Vp	Velocidade das ondas P
Vs	Velocidade das ondas S
μ	Módulo de Cisalhamento
λ	Coefficiente de Lamé
K	Módulo Compressibilidade
E	Módulo de Young
ν	Coefficiente de Poisson
dm	Anisotropia Menor
dM	Anisotropia Maior

1. Introdução

1.1. Apresentação do tema

A pedra natural tem sido, desde sempre, um dos materiais de eleição na construção [1]. A sua aplicação pode ser observada em várias construções antigas como, por exemplo, nas Pirâmides de Gizé (construção anterior a 2600 A.C.) e recentes. A pedra natural continua a ser amplamente aplicada na construção não só como elemento estrutural mas também decorativo [2]. A pedra, apesar de ser vista como um material indestrutível, pode alterar-se facilmente quando exposta a agentes nocivos ou a condições extremas.

Os fatores que controlam a degradação da pedra podem ser de origem natural ou antrópica. Entre os fatores naturais estão, por exemplo, as variações de temperatura, humidade relativa do ar e contaminação por aerossol marinho [3]. No que respeita a fatores antrópicos, os incêndios e a poluição atmosférica têm constituído alguns dos principais agentes de degradação da pedra. Os incêndios são eventos que provocam alterações bruscas na temperatura e, por isso, constituem uma grande ameaça para a pedra. Os seus efeitos são *“irreversíveis e têm repercussões duradouras”* [4] na estrutura e estética dos materiais pétreos, podendo, em alguns casos, levar à sua desintegração. Os edifícios construídos em pedra, em especial os monumentos e edifícios históricos são, pelo valor a si associado, particularmente vulneráveis a estes eventos. Muitos destes edifícios históricos são severamente danificados pelos incêndios, o que representa grandes perdas quer a nível cultural quer a nível económico. No Reino Unido, estima-se que em média, são danificados pelos incêndios sete edifícios históricos por mês [5], e na União Europeia um por semana [2]. Entre os casos mais recentes e mediáticos contam-se: i) Museu Nacional do Rio de Janeiro (Brasil), em 2018, ii) a Catedral Notre Dame em Paris (França), em 2019 e iii) a Catedral de Nantes (França), em Julho 2020. Estes incêndios geraram grandes perdas, quer culturais quer económicas. A título de exemplo, o custo mínimo estimado para a reconstrução da Catedral de Notre Dame é de 300 milhões de euros.

A poluição atmosférica também constitui uma grande ameaça à pedra natural, sobretudo em ambientes urbanos. A combinação dos poluentes atmosféricos com agentes naturais como, por exemplo, o nevoeiro salino, aceleram o processo de deterioração já existente na pedra [1,6]. Neste processo, entram em ação vários parâmetros como, por exemplo, i) a temperatura, que está correlacionada com a aceleração das reações químicas [6], ii) a humidade, que beneficia o transporte de sais para a zona interna da rocha [3] e, iii) a concentração de diferentes gases como, por exemplo, SO₂, NO₂ [7]. Apesar de serem processos mais lentos do que os envolvidos nos incêndios, estes enfraquecem a pedra e alteram o seu aspeto visual. Em Portugal, o Mosteiro da Batalha e dos Jerónimos são dois exemplos que ilustram o efeito da poluição nos materiais pétreos. Na Figura 1.1 [8] é possível observar a clara distinção, entre zonas que foram recentemente limpas e zonas com a superfície enegrecida, devido a patologias como crostas negras e colonização biológica.

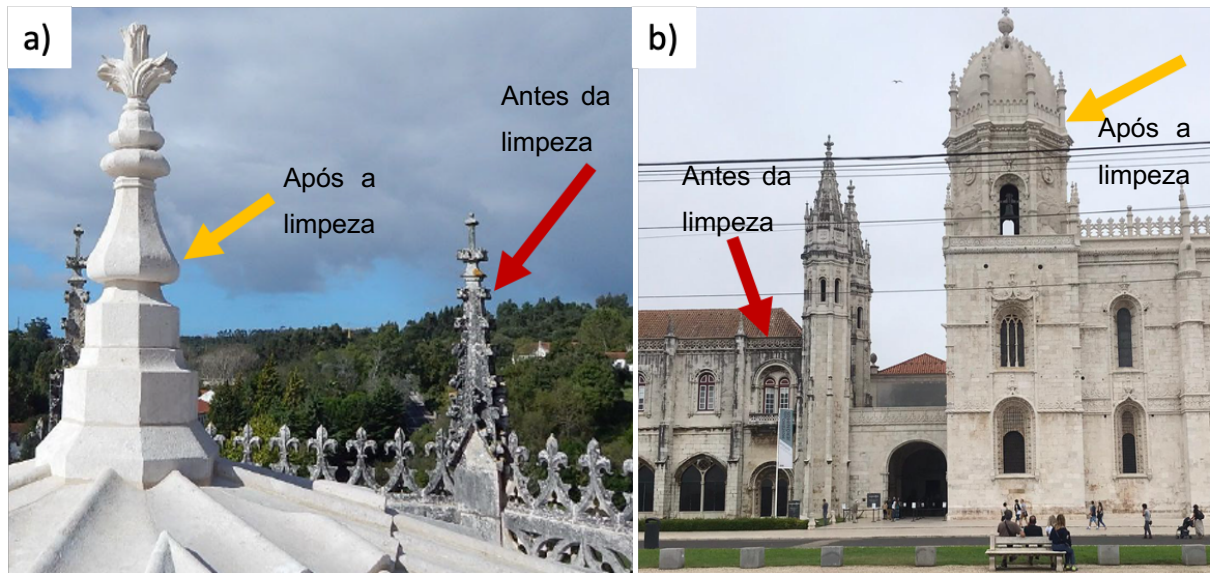


Figura 1.1 - Efeitos da Poluição Atmosférica, distinção entre antes (seta vermelha) e após limpeza (seta amarela); a)- Telhado do Mosteiro da Batalha (Retirado de Vazão [8]); b) Zona da Igreja do Mosteiro de Jerónimos.

Os processos de meteorização da pedra são, em parte, controlados pelas suas características intrínsecas [6], pelo que é essencial o conhecimento da sua mineralogia, textura, estrutura e propriedades físicas e mecânicas. Assim as Geociências constituem um domínio fundamental para compreender as alterações físicas, mecânicas e modificações químico-mineralógicas sofridas pela pedra decorrentes da atuação de variados agentes. De entre a variedade de materiais pétreos, o mármore é uma das pedras mais aplicadas em esculturas e edifícios devido, sobretudo, às suas características estéticas. Apesar de ser uma pedra muito apelativa aos consumidores, também é vulnerável a agentes de meteorização [9].

A compreensão de todas as variáveis e a sua ligação é fundamental [1], para o conhecimento aprofundado dos processos de degradação, e dos efeitos causados de modo a planear quais as reparações e restauro, necessários para a pedra manter a integridade estrutural do edifício [9,10].

O efeito dos incêndios, na pedra aplicada na construção, tem vindo a ser estudada fundamentalmente ao longo das últimas três décadas [4]. Neste espaço temporal foram vários os avanços realizados, quer na compreensão dos fatores que influenciam os danos ocorrentes, quer ao nível de metodologias de estudo. Por outro lado, os estudos realizados sobre os efeitos da poluição atmosférica nos materiais pétreos evidenciam a interligação e participação de vários fatores, como a humidade relativa e a concentração de poluentes. Ao longo dos anos monumentos como o Taj Mahal (Índia) e a Acrópole de Atenas (Grécia), têm sido alvo de estudo com o objetivo de perceber a extensão dos danos causados pela poluição atmosférica [11]. Simulações em laboratório também têm sido realizadas também, por forma a estudar a influência dos vários fatores presentes durante o processo degradativo, tais como os efeitos da concentração de SO_2 , NO_2 e O_3 , humidade relativa e temperatura do ar, entre outros [7,12].

A pedra natural utilizada na construção de edifícios, ao longo dos anos sofre os efeitos da ação de agentes degradativos como o SO_2 , o que significa que, aquando da ocorrência de um

incêndio, esta não se encontra no seu estado são. Assim sendo é de extrema importância o estudo combinado destes agentes degradativos, uma vez que a rocha poderá apresentar um comportamento mais vulnerável. Dada a reduzida bibliografia existente sobre esta temática, e face aos níveis de poluição atmosférica observados no dia-a-dia, este tipo estudo é fundamental para a compreensão da degradação da pedra após um incêndio.

1.2. Objetivos

Esta dissertação tem como objetivo principal estudar os efeitos das altas temperaturas em duas variedades de pedra natural, previamente expostas a agentes atmosféricos nocivos. O stress causado pelo processo de arrefecimento será igualmente avaliado, uma vez que a extinção dos incêndios normalmente é feita com recurso a água. Para este estudo foram escolhidas duas variedades de mármore português: o mármore Rosa Venado da Maroteira (Vila Viçosa) e mármore Rosa Venado do Olival da Encostinha (Borba) .

Atendendo às metas propostas, realizaram-se dois tipos de simulação em laboratório: o ensaio de contaminação com SO₂ e o ensaio de envelhecimento térmico com dois tipos de arrefecimento. A avaliação do comportamento destes materiais pétreos, foi composta pela análise de: brilho, cor, porosidade aberta, cinética de imbibição por capilaridade e densidade aparente, velocidade das ondas P, velocidade das ondas S, constantes elásticas e índices de anisotropia.

1.3. Estrutura e Organização da dissertação

Este trabalho encontra-se organizado em seis capítulos: Introdução, Estado da Arte sobre os efeitos dos contaminantes atmosféricos e elevadas temperaturas nos materiais pétreos, Materiais e Metodologia Experimental, Apresentação dos Resultados, Discussão, e por último, as Conclusões e Desenvolvimentos Futuros.

No presente capítulo, apresenta-se uma breve introdução ao tema da alteração dos materiais pétreos devido a fatores como a contaminação atmosférica, e das altas temperaturas alcançadas no decorrer de um incêndio, e os objetivos estipulados para este trabalho experimental.

No capítulo dois é feito um levantamento do estado do conhecimento sobre o tema que se pretendeu desenvolver. Primeiro, sobre a ação dos contaminantes atmosféricos nos materiais pétreos e posteriormente na ação das elevadas temperaturas sobre estes mesmos materiais. Em ambas as situações são apresentadas, igualmente, as metodologias utilizadas em estudos anteriores não só na simulação de degradação da pedra natural por estas duas tipologias de fatores degradativos mas também no estudo do seu desempenho.

No capítulo três, Materiais e Trabalho Experimental, descreve-se todo o trabalho experimental desde os materiais pétreos selecionados, passando pela descrição da metodologia aplicada neste estudo, no que respeita aos ensaios e á avaliação das propriedades das amostras.

No capítulo quatro, apresentam-se os resultados obtidos nas diferentes fases trabalho experimental. Esses resultados são posteriormente discutidos no capítulo cinco (Discussão dos Resultados) com objetivo de comparar os efeitos da contaminação atmosférica e/ou elevadas temperaturas nas propriedades das duas variedades de mármore selecionadas.

O capítulo seis é composto pelas conclusões do trabalho realizado e sugestões de trabalhos futuros. No final, apresentam-se as referências bibliográficas.

Em anexo são apresentados os resultados individuais dos ensaios efetuados durante o trabalho experimental.

2. Estado de Arte

O efeito das elevadas temperaturas atingidas aquando de um incêndio e o efeito de contaminantes gasosos, nos materiais pétreos, são dois temas que têm vindo a ser estudados separadamente. A partir da bibliografia publicada, foi possível perceber que a junção dos dois temas, é uma área pouco explorada. Consequentemente este capítulo foi organizado por forma a fazer a apresentação das duas temáticas em separado. A ordem dos subcapítulos é a seguinte:

2.1. – Efeitos dos contaminantes atmosféricos nos materiais pétreos: a ação do dióxido de enxofre;

2.2. – Efeitos das elevadas temperaturas nos materiais rochosos.

Em cada subcapítulo serão apresentados os métodos de investigação aplicados em cada temática, assim como a explicação e conclusões obtidas, em trabalhos anteriores, sobre os efeitos dos agentes antrópicos na rocha.

2.1. Efeitos dos contaminantes atmosféricos nos materiais pétreos: a ação do dióxido de enxofre

2.1.1. Métodos de Investigação

Desde meados dos anos setenta até ao início dos anos noventa do século XX, o estudo dos efeitos nocivos da poluição atmosférica sobre os materiais pétreos ganhou especial atenção [13]. Porém, após este período e, possivelmente devido à redução das emissões atmosféricas de dióxido de enxofre (SO₂) nos grandes centros urbanos, os fundos financeiros para este tipo de estudos foram substancialmente reduzidos [13]. Não obstante, foram realizadas conferências e publicados artigos científicos sobre os impactos da poluição atmosférica na degradação destes materiais [13].

Devido à complexidade do processo de deterioração da pedra por contaminantes gasosos, foram realizados vários estudos, com diferentes abordagens e diferentes materiais pétreos. As rochas carbonatas, principalmente calcários e mármore, são os litótipos mais estudados por serem os mais vulneráveis à ação dos poluentes ácidos [13] e dos mais aplicados em património cultural construído.

Uma parte da bibliografia encontrada diz respeito a estudos realizados em casos reais, sobretudo monumentos como o Taj Mahal (Índia), a Grande Esfinge (Egipto) e a Acrópole de Atenas (Grécia), entre outros, dado que têm sido consideravelmente afetados por estes agentes degradativos [11]. Este tipo de estudo passa pela realização de uma observação “in situ” que é, posteriormente, correlacionada com informação relativa às condições climáticas e concentrações de poluentes na

atmosfera ao longo dos anos, no local de estudo. Em geral, a análise laboratorial é realizada em amostras de pequenas dimensões (micro-provetes e cortes finos) [14].

Os estudos laboratoriais, são realizados em provetes em que a pedra é exposta a uma atmosfera sintética como, por exemplo, o trabalho realizado por Zappia *et al.* [15], Spiker *et al.* [12] e Henriksen [16]. Por forma a submeter a rocha às condições pretendidas, os ensaios experimentais são realizados em câmaras climáticas onde é possível controlar as condições de humidade relativa e temperatura do ar assim como a concentração de um ou mais gases. A modelação matemática também tem sido extensivamente usada no estudo dos efeitos dos contaminantes gasosos. O processo passa por aliar este tipo de modelação a ensaios laboratoriais para: i) simulação da taxa de decaimento gerada pelo SO₂ [17,18]; e ii) prever a velocidade de deposição dos contaminantes [12]. Este tipo de estudo não só complementa os conhecimentos obtidos em observações in-situ e laboratório como também ajuda na compreensão da degradação de edifícios e monumentos [18].

As alterações físicas e mecânicas provocadas pelos agentes atmosféricos, quer sejam de origem natural ou antrópica, são derivadas maioritariamente de processos de alteração química. Por isso, geral, são realizadas análises químicas, análises mineralógicas por Difração de Raios-X (DRX), análise das amostras no microscópio petrográfico, e Microscópio Eletrónico de Varrimento (SEM) com o objetivo de determinar os componentes formados e as alterações químicas provocadas [13]. Isto, contudo, não invalida a realização de ensaios para avaliar as propriedades mecânicas da pedra [14].

2.1.2. Desempenho das rochas

O aumento do consumo de combustíveis fósseis provocou um aumento considerável na concentração de contaminantes gasosos na atmosfera, principalmente em zonas urbanas [13]. Estes gases, como o dióxido de enxofre (SO₂), óxidos de azoto (NO_x) e monóxido e dióxido de carbono (CO, CO₂), têm a capacidade de se combinarem com a água, dando origem a soluções ácidas. Apesar de nos últimos anos os níveis de poluição terem diminuído nos centros metropolitanos europeus, o dióxido de enxofre e o dióxido de azoto, continuam ativos [19]. Acresce, que muitas das reações associadas à presença destes gases na atmosfera têm catalisadores como o ozono ou os materiais particulados (cinzas volantes) libertados aquando da queima de combustíveis fósseis [16,20].

Assim, para além dos processos de degradação natural, as rochas são sujeitas a agentes de natureza antrópica. Alguns dos efeitos comumente observados incluem variações de cor, eflorescência salinas, crostas negras e perdas de material [21], que diminuem a durabilidade da pedra, e aceleram o seu processo de deterioração [11]. Dos gases anteriormente referidos, o que representa maior perigo para as rochas carbonatadas é o SO₂ [22], em parte, devido à sua elevada acidez uma vez que esta acelera o processo de degradação da rocha [11].

No mármore o desenvolvimento de crostas gipsíferas é uma das principais formas de degradação ocorrentes em ambiente urbano [23]. Desenvolvem-se através da ação do SO₂ na superfície das rochas, e dependendo da sua exposição podem apresentar uma cor escura (crostas negras) ou

apresentar uma cor clara [13]. O que distingue as duas formações é o local em que se encontram alojadas. No caso das crostas negras (Figura 2.1), encontram-se principalmente em zonas protegidas pela chuva, o que lhes possibilita incorporar na sua estrutura, partículas como pó, alumínio-silicatos e fuligem que estão na origem da cor negra da crosta [6,23]. No segundo caso, a formação da crosta ocorre numa zona exposta à chuva, que remove o gesso formado. Para além da alteração da cor da pedra, as crostas também provocam um efeito esfoliante, que no caso das esculturas conduz à eliminação de alguns detalhes [11].

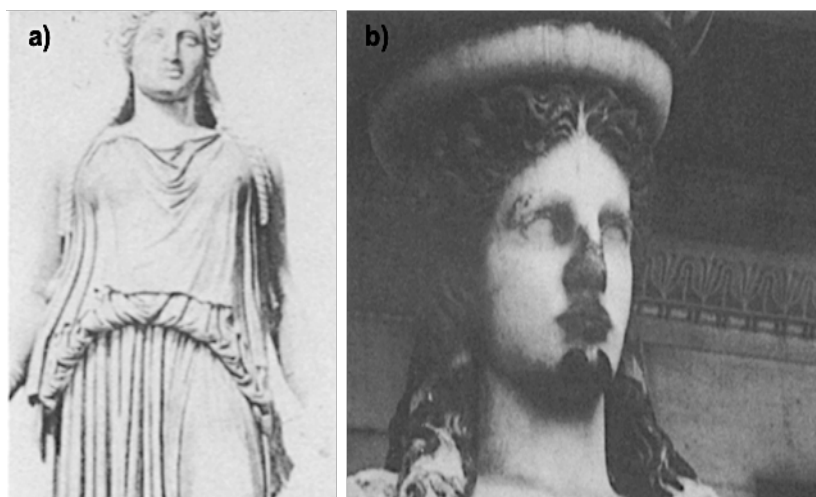
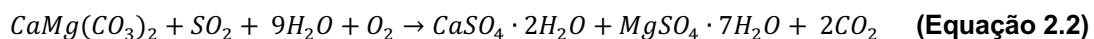
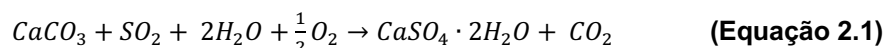


Figura 2.1 – Aparecimento de crostas negras: a) Caryátide em 1916; b) Caryátide com crostas negras (Adaptado de Gauri [11]).

2.1.2.1. Alteração mineralógica e física do mármore

O dióxido de enxofre, sulfureto de hidrogénio e aerossóis de sulfato são os principais componentes de enxofre presentes na atmosfera [24]. Estes componentes são emitidos, para a atmosfera, principalmente, devido à atividade humana entrando, posteriormente, em contato com a pedra natural, quer através da atmosfera quer através da chuva.

O processo de meteorização do mármore devido ao dióxido de enxofre é denominado de sulfatação. O processo simplificado de sulfatação da calcite ($CaCO_3$) e dolomite ($CaMg(CO_3)_2$), é descrito pela Equação 2.1 [18] e a Equação 2.2 [22], respetivamente:



Durante este processo, o carbonato de cálcio ($CaCO_3$), presente na calcite e na dolomite, reage com o dióxido de enxofre (SO_2), a água ($2H_2O$) e o oxigénio (O_2). Os produtos obtidos através desta reação são gesso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) (Figura 2.2), dióxido de carbono (CO_2), e sulfato de magnésio hidratado ou epsomite ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$).

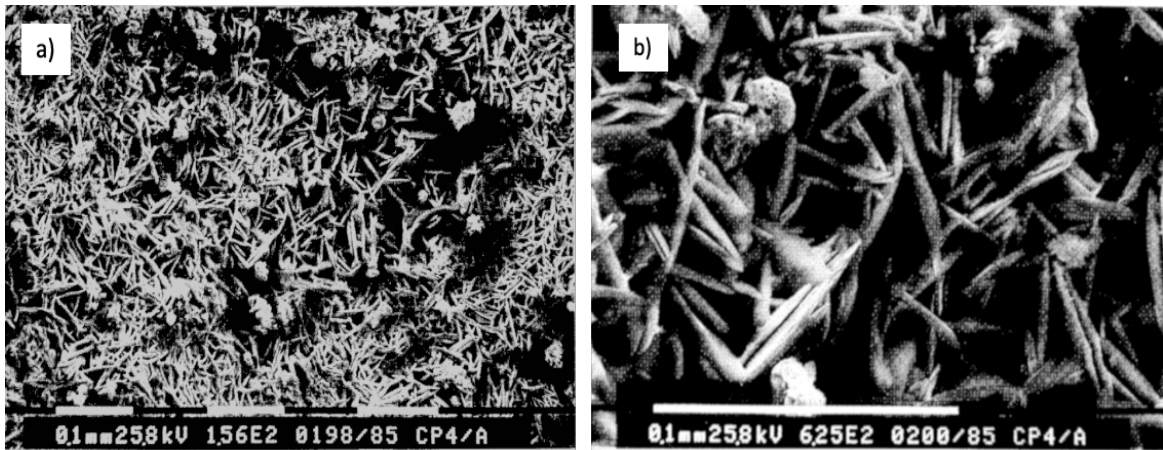


Figura 2.2 – Amostras de mármore recolhidas no Palácio Cà Pesaro (Veneza). Microscopia dos cristais de gesso. Ampliação de: (a) 121X, (b) 485x; 25,8kV (Adaptado de Fassina [24])

Estas reações podem ocorrer de duas maneiras diferentes [7]:

1. Deposição por via húmida - A dissolução do dióxido de enxofre (SO_2) em água (H_2O), na superfície da amostra ou na atmosfera, produz rapidamente ácido sulfúrico (H_2SO_4) em condições de humidade normal [19], o qual reage com o carbonato de cálcio ($CaCO_3$) resultando na formação de sulfato de cálcio ($CaSO_4$). O gesso é, posteriormente formado através da hidratação deste produto (Figura 2.3).
2. Deposição por via seca – O dióxido de enxofre gasoso reage diretamente com a superfície do mármore originando sulfito de cálcio ($CaSO_3$). O gesso é posteriormente formado através da oxidação e hidratação deste produto. Este mecanismo é mais lento [24] (Figura 2.4).

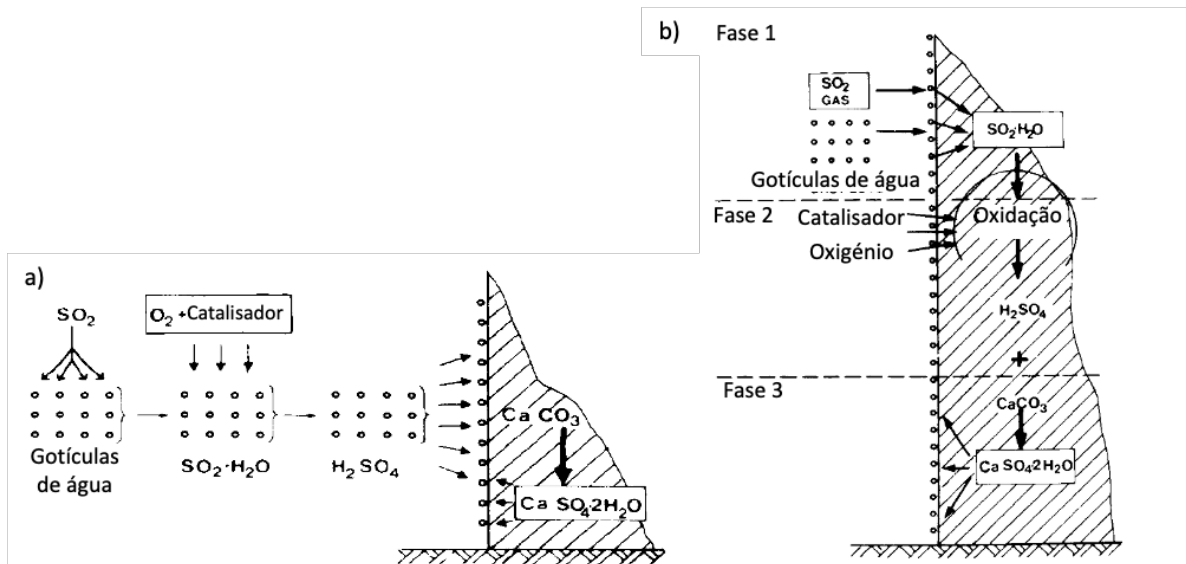


Figura 2.3 – Oxidação do dióxido de enxofre: (a) na atmosfera; (b) na superfície da rocha, e subsequente ataque do ácido sulfúrico (Adaptado de Fassina [24]).

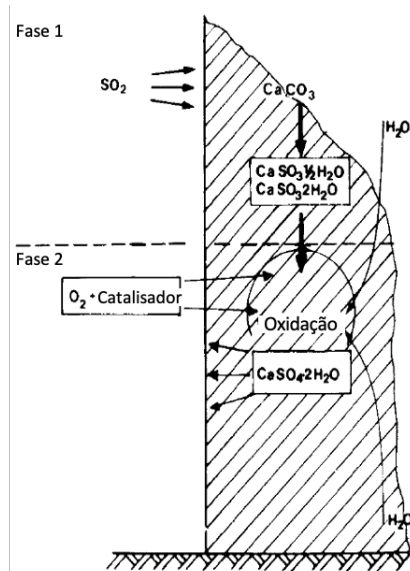


Figura 2.4 - Absorção de dióxido de enxofre na superfície da rocha por via seca (Retirado de Fassina [24]).

O que diferencia estes processos é a ação da água. Na deposição via húmida, a água através da humidade presente na atmosfera ou na superfície da rocha, reage nas primeiras etapas do processo enquanto na deposição via seca só atua no final [7].

A deposição do SO₂ no mármore é bastante influenciada pela humidade relativa, temperatura e concentração de SO₂ e dióxido de azoto (NO₂). Em ambientes secos ou com humidade reduzida, a deposição do SO₂ é muito reduzida ou inexistente [7,12,16]. O aumento da humidade (Figura 2.5) acelera o processo de deposição do dióxido de enxofre na superfície do mármore [25] devido a diminuição da resistência da superfície [12]. A área exposta da rocha também influencia a ação do SO₂. Na Figura 2.5 é possível observar que o calcário é mais suscetível à deposição do SO₂ do que o mármore porque a superfície exposta é superior à do mármore devido à sua porosidade (calcário é 18,6% e no mármore é 0,75%).

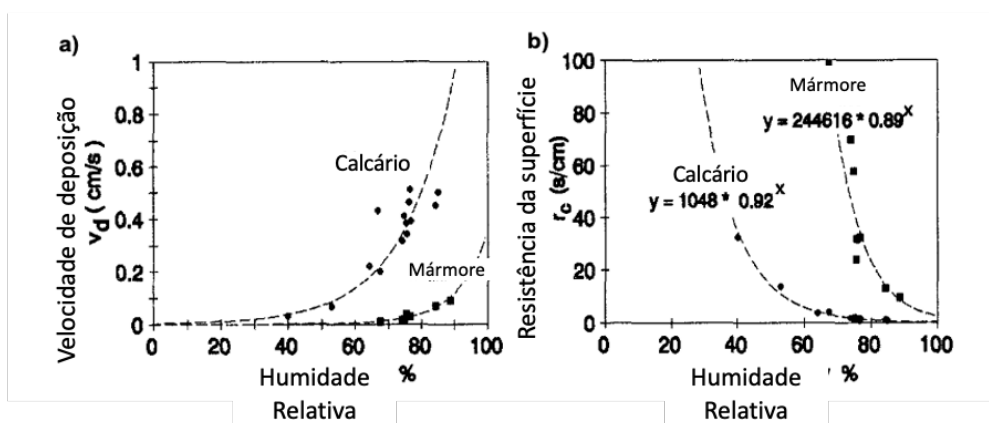


Figura 2.5 – Relação entre humidade relativa e: a) velocidade de deposição do SO₂ via seca (v_d); e b) resistência da superfície (r_c). Concentração de SO₂ na câmara foi 50ppb, e a temperatura 26°C (Retirado de Spike et al. [12]).

O dióxido de azoto (NO₂) é um catalisador da reação entre o SO₂ e as rochas carbonatas [7,19,26], porém nem todas apresentam o mesmo efeito. Herinksen [16], observou que, no mármore,

a adição de NO_2 na mesma quantidade que o SO_2 , aumenta a velocidade de deposição do SO_2 no mármore para o dobro, no entanto no calcário o aumento foi 25%. A concentração do SO_2 , também acelera a degradação da rocha. Pervez e Pandey [17] concluíram que o aumento da sua concentração provoca um aumento significativo da degradação do mármore (Figura 2.6).

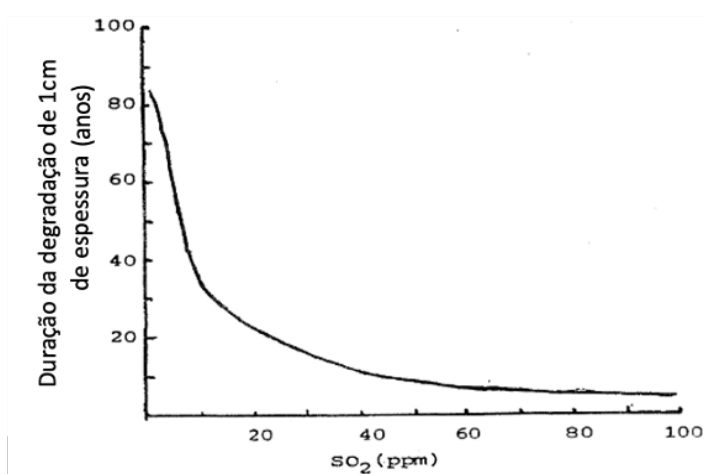


Figura 2.6 – Relação entre a concentração de SO_2 em ppm, e duração do processo de degradação de um mármore, para uma recessão de 1cm (Retirado de Pervez e Pandey [17]).

Apesar do efeito do SO_2 ser uma reação química, este tem implicações no comportamento das propriedades físicas e mecânicas da pedra. Como é possível observar na Figura 2.7, a formação e crescimento de microcristais e criptocristais de gesso ocorre, nas cavidades superficiais da rocha principalmente entre os grãos e nas microfissuras [26]. Aquando da formação de gesso, o sulfato de cálcio, durante o processo de hidratação, sofre um aumento de 30% do seu volume [18], o que provoca um aumento das tensões, que pode levar ao destacamento de minerais [23]. Posteriormente, devido à sua elevada solubilidade [19], este é dissolvido em água expondo, novamente, a superfície do mármore aos poluentes atmosféricos.

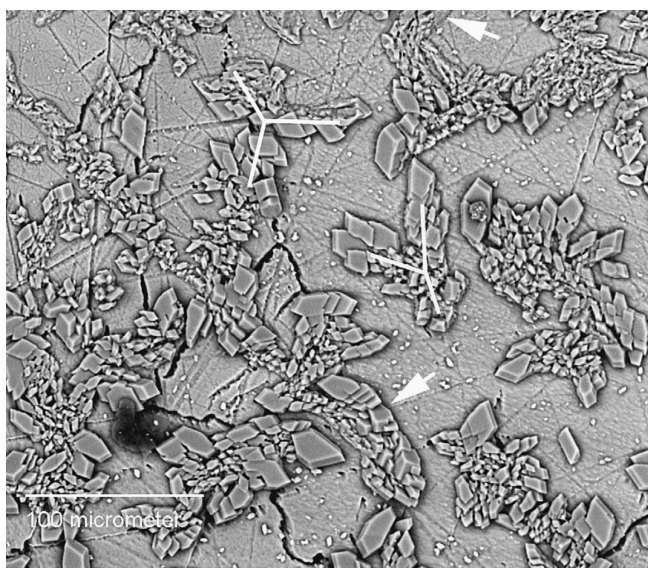


Figura 2.7 – Distribuição de gesso numa superfície de mármore calcítico puro. A principal ocorrência de gesso em junções triplas de grãos e contornos de grãos é marcada por linhas e setas, respetivamente (Adaptado de Malaga-Starzec et al. [26]).

2.2. Efeito das elevadas temperaturas nos materiais rochosos

2.2.1. Métodos de Investigação

Os trabalhos realizados sobre os efeitos das elevadas temperaturas nos materiais rochosos, foram efetuados tendo por base casos reais, assim como simulações em laboratório. A análise de casos reais, isto é, edifícios sujeitos a um incêndio, corresponde a uma pequena percentagem dos trabalhos publicados em revistas científicas. Nestes casos de estudo são avaliadas as alterações sofridas pela pedra, e também as características físicas e mecânicas, de modo a perceber se mantêm a sua integridade [4]. Estes estudos, normalmente, são feitos em pequena escala, devido às dificuldades em obter amostras e em realizar ensaios in-situ. Durante a investigação dos efeitos das elevadas temperaturas, seja laboratorial, seja com base em casos reais, são também analisadas as formas de degradação das rochas associadas a este agente degradativo .

Nos estudos realizados em laboratório foram adotadas várias metodologias com o objetivo de simular os efeitos da temperatura na pedra natural. Contudo, verifica-se que não é possível fazer uma simulação perfeita, que inclua todas as condições, ou o efeito de outros agentes a que uma rocha é sujeita durante um incêndio [5]. Este facto levou a que os autores tenham adotado vários métodos de aquecimento de modo a adaptar o estudo ao equipamento disponível e aos objetivos do estudo. Nos trabalhos publicados, em que é efetuada investigação laboratorial dos efeitos das elevadas temperaturas ocorrentes aquando de um incêndio [5], é possível identificar três métodos principais (Figura 2.8). As simulações em muflas elétricas constituem o método mais habitual, em que são estudados os efeitos de diferentes taxas de aquecimento, temperatura e tempo de exposição, em amostras sãs, usualmente com geometria cúbica e dimensões na ordem dos centímetros [4]. Por vezes são também estudadas amostras com outras geometrias, como por exemplo cilíndrica e prismática, principalmente quando são realizados testes mecânicos. Esta metodologia tem duas grandes vantagens (Figura 2.8) que são a disponibilidade do material e a normalização dos ensaios. A última torna possível a realização de vários ensaios com as mesmas condições. Porém, este método (mufla elétrica) não replica os efeitos da combustão de produtos, que normalmente são encontrados durante um incêndio (e.g. fumo e cinzas) [5]. O mecanismo de aquecimento também é diferente, uma vez que na mufla o aquecimento das amostras dá-se por convecção, enquanto que o aquecimento num incêndio é por radiação [5]. Não obstante, as metodologias que recorrem a pequenos incêndios, como técnica de aquecimento apesar de serem os ensaios que mais se aproximam da realidade “*são irrepetíveis por natureza e pseudoaleatórias*”[5], e por isso têm de ser efetuados em várias amostras ao mesmo tempo, ou em blocos de grandes dimensões.

Nos ensaios que recorrem a técnicas laser, a rocha é aquecida através da aplicação de um feixe de radiação altamente energético numa área com dimensões muito reduzidas [5]. Apesar de aplicarem o mesmo mecanismo de aquecimento que um incêndio, para além da área aquecida ser reduzida, os equipamentos são pouco disponíveis, dado serem muito dispendiosos. Para além destas

condições, a literatura disponível relativamente a estas duas últimas metodologias é reduzida em comparação com a primeira metodologia apresentada (aquecimento em muflas elétricas).

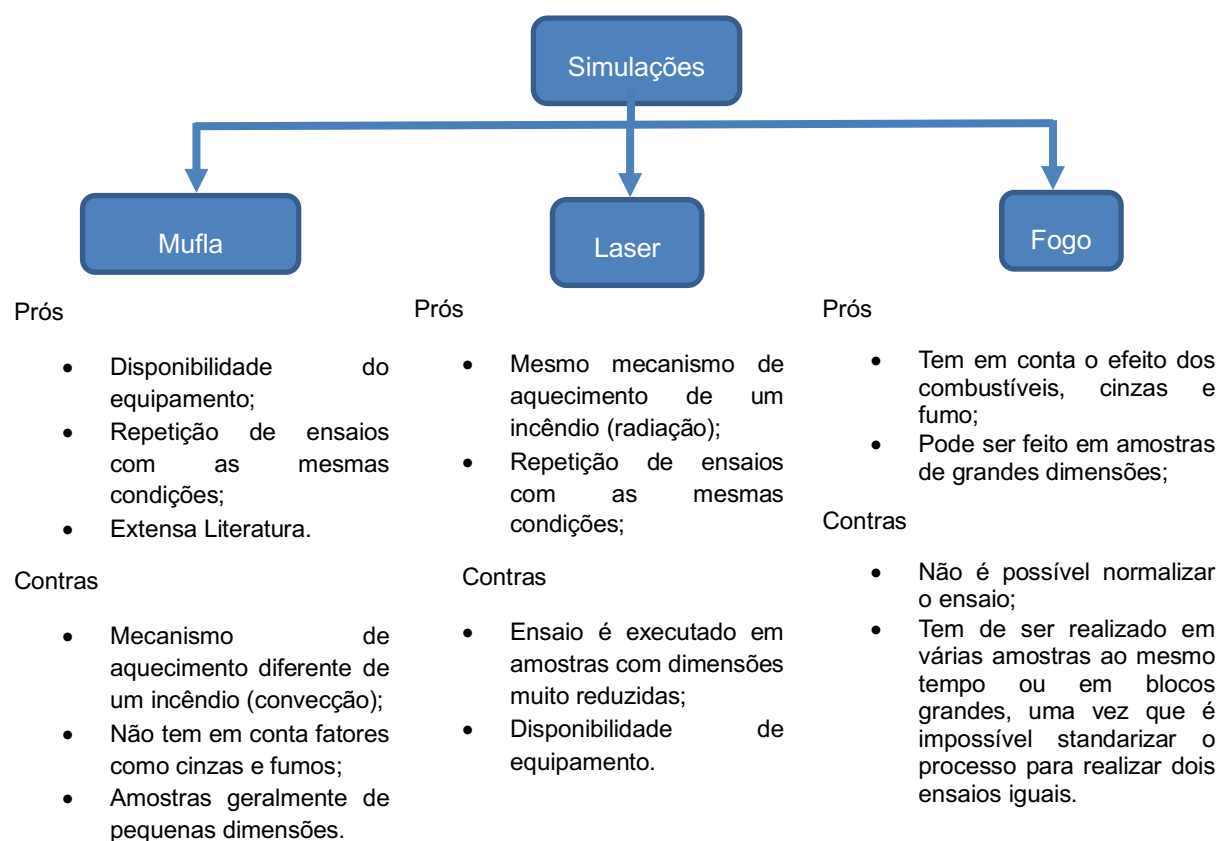


Figura 2.8 – Metodologias adotadas por diferentes autores para simular os efeitos das elevadas temperaturas nos materiais pétreos: vantagens e desvantagens.

No que se refere ao tipo de arrefecimento a que as amostras são sujeitas, a maioria dos autores contempla o arrefecimento dentro das muflas. Contudo alguns autores começaram a ter em atenção ao tipo de arrefecimento das amostras e adotaram outras metodologias. Uma das metodologias, nomeadamente, foi retirar as amostras da mufla após o aquecimento, por forma a que o arrefecimento tivesse lugar à temperatura ambiente. Em outras metodologias foi utilizada água para provocar o arrefecimento rápido, porque em alguns casos o uso da água retardou os efeitos do incêndio. Em outras situações, a água foi um problema adicional [4,5]. Assim sendo alguns autores começaram a arrefecer as amostras com recurso a água. Neste procedimento após o ensaio de envelhecimento térmico as amostras são mergulhadas em água por um certo período de tempo, para provocar um choque térmico nas amostras e simular os efeitos provocados pela água durante a extinção de um incêndio [21,27].

No estudo estatístico apresentado por Martinho e Dionísio [4], em que foi feito um levantamento dos materiais pétreos mais estudados, em termos de desempenho a elevadas temperaturas, verificou-se que os arenitos, granitos, calcários e mármore perfazem quase três quartos dos litótipos estudados, correspondendo 32% dos trabalhos a rochas carbonatadas. Isto deve-se ao facto destas rochas serem as mais comercializadas e à sua ampla aplicação tanto em

edifícios, com um papel decorativo e/ou estrutural, como também em estruturas como pontes, túneis e aquedutos [4].

O estudo do desempenho da pedra após sujeição a elevadas temperaturas acarreta, normalmente, duas abordagens importantes: determinação da mineralogia e petrografia, e determinação das propriedades físicas e mecânicas. Nos estudos petrográficos e mineralógicos, são realizadas análises que possibilitam a determinação dos minerais componentes das amostras, caracterização da microestrutura e da alteração mineralógica. Estas informações são essenciais para compreender as transformações da pedra durante a exposição a incêndios [4]. As análises são realizadas através de várias técnicas, sendo as mais utilizadas a Difração de Raios-X (DRX), a Espectroscopia de Infravermelhos com Transformada de Fourier (FTIR), a utilização do Microscópio Eletrónico de Varrimento (SEM) e do Microscópio de Polarização [4]. Nos ensaios para avaliação de propriedades físicas e mecânicas, existe uma preferência em escolher ensaios não-destrutivos. Os ensaios que não recorrem à destruição da rocha não só permitem a avaliação da pedra em várias fases, mas também são essenciais para os casos de estudo reais, uma vez que alguns podem ser aplicados sem a necessidade de recolha de amostras. Contudo, a caracterização mecânica da pedra recorre, habitualmente, à análise destrutiva [28]”. No estudo estatístico realizado por Martinho e Dionísio [4], as propriedades físicas mais estudadas foram a cor, porosidade aberta, densidade e absorção de água enquanto as propriedade mecânicas mais estudadas foram a velocidade das ondas P, módulo de elasticidade, a compressão uniaxial e a resistência à tração (Figura 2.9).

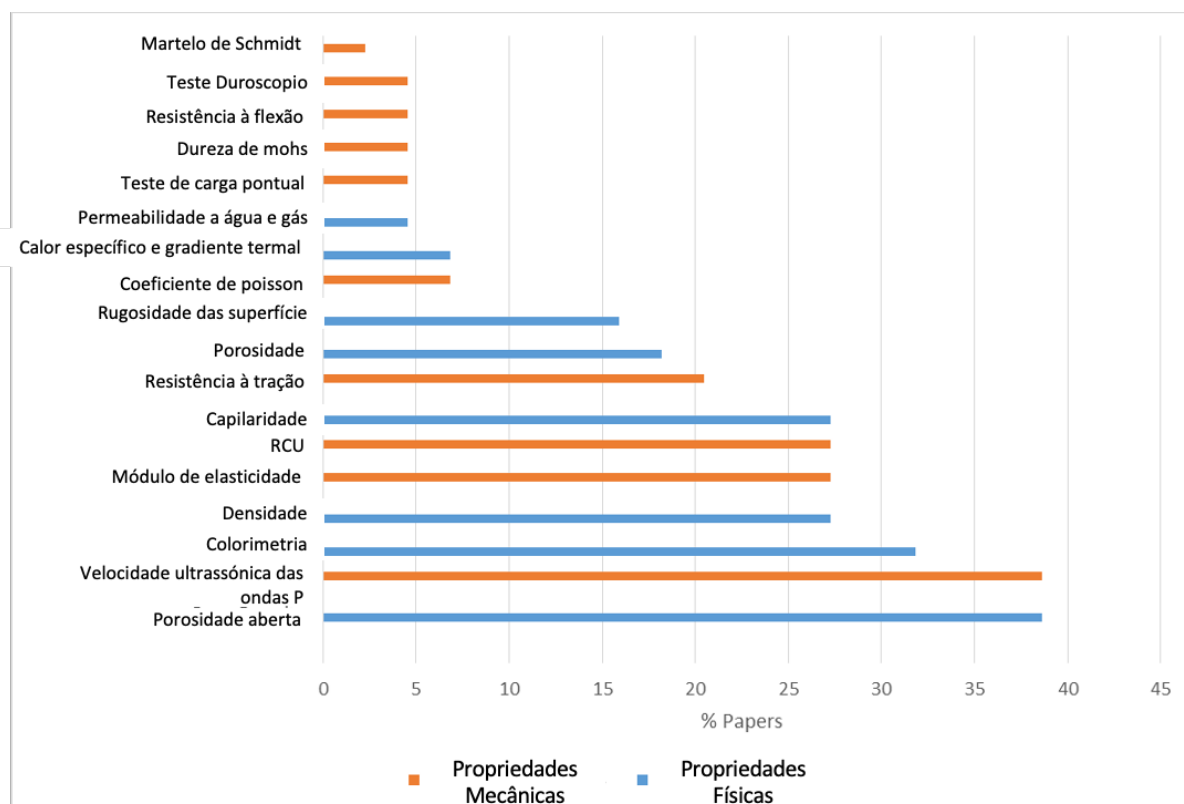


Figura 2.9 - Propriedades físicas e mecânicas mais estudadas na avaliação das alterações induzidas pela temperatura em materiais rochosos (Retirado de Martinho e Dionísio [4]).

2.2.2. Desempenho da pedra aplicada em edifícios

A exposição a elevadas temperaturas provoca alterações nas várias componentes da pedra, que estão ligadas a modificações tanto na sua estrutura interna como na sua superfície [4]. Essas modificações estão relacionadas com variações químicas e físicas nos seus minerais constituintes. Macroscopicamente e de acordo com observações in-situ, ou com base nos estudos de simulação laboratorial é possível observar formas de degradação variadas (e.g.[5,29]). Estas formas de deterioração podem, de acordo com a terminologia proposta por ICOMOS-ISC (2018) ser agrupados em 4 famílias [4]: Fendas e Deformação; Formas devidas a perda de material; Destacamento em área; Alteração cromática e Depósito, as quais são independentes do tipo de litologia. Acresce que os efeitos induzidos pelos incêndios nas rochas, não seguem nenhum padrão mesmo em rochas da mesma litologia [4], pois os danos são muito condicionados não só pelas características do incêndio mas também pelas características e condições da rocha aquando do incêndio [6,30].

Koca *et al.* [31] verificaram que colunas de mármore apresentavam zonas com diferentes graus de degradação. Os padrões de degradação (Figura 2.10) encontravam-se com maior frequência nas zonas atingidas diretamente pelas chamas, enquanto as restantes zonas da coluna apresentavam sinais residuais de degradação. Isto está relacionado com o facto da temperatura na superfície atingida diretamente pelo incêndio ser mais elevada em comparação com as restantes zonas [5], o que provoca maior acumulação de tensões térmicas e, conseqüentemente, mais sinais de degradação. O aparecimento de formas de degradação na superfície da pedra provoca a diminuição da sua qualidade, tanto a nível estético, como também na sua resistência e capacidade de suporte [21]. A longo prazo, a pedra fica igualmente suscetível à ação de fluidos, sais, poluente atmosféricos e colonização biológica [5].

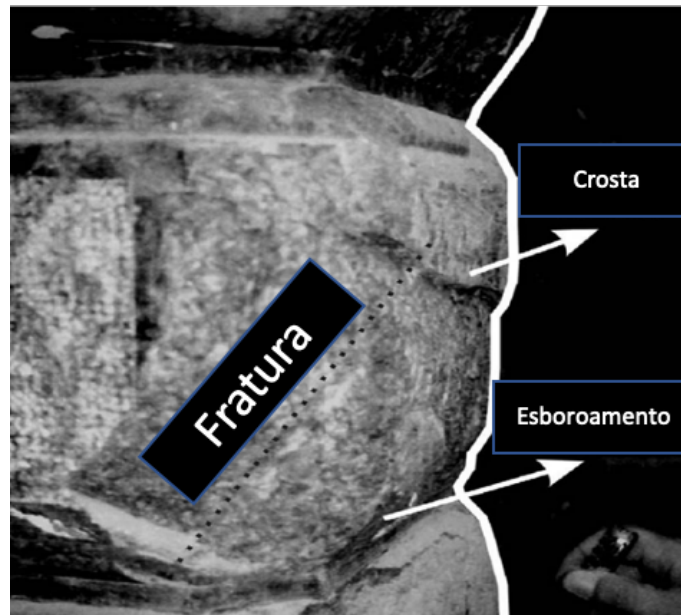


Figura 2.10 – Formas de deterioração causadas numa coluna de mármore por efeito de um incêndio (Adaptado de Koca *et al.* [31]).

2.2.3. Estudos petrográficos e petrofísicos no mármore

2.2.3.1. Alteração mineralógica

O mármore é uma rocha metamórfica, formada em profundidade a partir da recristalização do calcário, devido ao aumento da pressão e temperatura. Por este motivo as duas litologias (mármore e calcário) partilham a mesma composição mineralógica principal: calcite e dolomite. Para além dos minerais essenciais, é possível encontrar outros minerais na sua composição como minerais acessórios. Segundo Lopés e Martins [32] os mármore explorados em Portugal são mármore calcíticos, geralmente de grão fino a médio e textura granoblástica. Isto não significa que não seja possível encontrar mármore dolomíticos em Portugal, contudo aparecem muito raramente e em dimensões reduzidas [32].

Um dos fatores determinantes no comportamento de uma pedra, em relação ao aumento da temperatura, são as transformações observadas nos minerais constituintes. O desempenho do mármore até aos 600°C é influenciado, principalmente, pela expansão anisotrópica da calcite e da dolomite [33]. Este comportamento é caracterizado por uma expansão diferencial (volumétrica e linear) nos minerais, o que significa uma maior expansão numa das direções [3], conforme ilustrado na Figura 2.11. Com o aumento da temperatura, o mineral experiencia um alongamento na direção do eixo cristalográfico c, e contração nas restantes direções [2]. A taxa de expansão dos minerais aumenta com a temperatura [34]. A anisotropia térmica provoca a formação de microfissuras [35] e microfraturas devido ao enfraquecimento da coesão intergranular e intragranular [2], que em alguns casos leva à deterioração total da rocha [33].

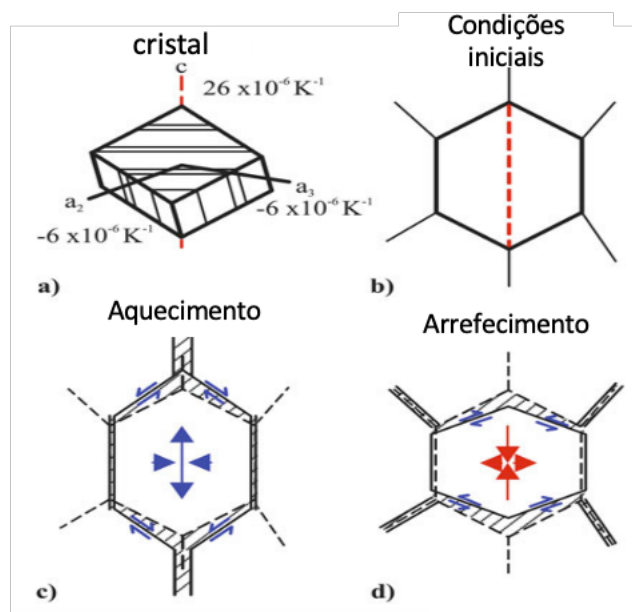
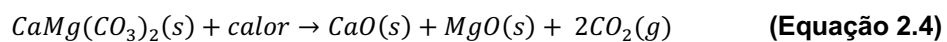
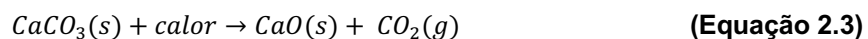
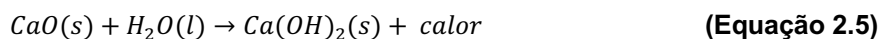


Figura 2.11 – Diagrama ilustrativo do mecanismo de degradação da calcite devido a ciclos térmicos. (a) Anisotropia da calcite durante o aquecimento; (b) calcite na matriz do mármore numa situação inicial; (c) expansão e contração da calcite; observadas durante o aquecimento e (d) contração e expansão da calcite observadas durante o arrefecimento. (Retirado de Siegesmund and Sneathlage [3]).

Em geral, a calcinação verifica-se em temperaturas acima dos 700°C e é caracterizada pela decomposição térmica dos minerais calcite ($CaCO_3$) e dolomite ($CaMg(CO_3)_2$) [33]. Devido ao aumento da temperatura, verifica-se a transformação de calcite em óxido de cálcio (CaO) [9,10], e dolomite em óxido de magnésio (MgO) [36] junto com a libertação de dióxido de carbono (CO_2). A transformação química da calcite e dolomite, é descrita pela Equação 2.3 e Equação 2.4, respetivamente.



Após este processo, a pedra fica mais suscetível à água (H_2O) e começa a reagir com a humidade atmosférica o que resulta na formação de portlandite ou cal hidratada ($Ca(OH)_2$). A reação de formação da cal hidratada é descrita pela Equação 2.5 [9].



A reação da cal com a humidade do ar, provoca um aumento do volume, que leva à desintegração da pedra (Figura 2.12) [33][37]. Por isso, a extinção dos incêndios com água pode tornar-se problema adicional para o tratamento deste tipo de pedra [10].



Figura 2.12 – Evolução das amostras de mármore após exposição a 800°C (Adaptado de Ozguven and Ozcelik [10]).

2.2.3.2. Alteração das características superficiais

A cor, o brilho e a textura são algumas das características que mais influenciam a comercialização da pedra, principalmente calcários e mármore [21]. A cor observada na rocha é influenciada pela sua mineralogia e tamanho e disposição dos grãos [4,21]. Os mármore são conhecidos por apresentarem várias cores e padrões. Nos mármore portugueses as variedades mais observadas são as claras, em que as cores mais predominantes são branco, cor-de-rosa e creme [32]. A cor branca e creme são muito características dos mármore, devido aos minerais

essenciais, contudo esta característica é muito influenciada pelas impurezas presentes, que alteram a pigmentação do mármore [21].

A variação da cor, devido às temperaturas elevadas, é controlada em parte pelas alterações mineralógicas [33]. Nos mármore, geralmente, estas variações podem ser separadas em três fases: i) até aos 200°C as variações de cor são mínimas; ii) entre os 200°C e 700°C verifica-se um aumento da tonalidade amarela e vermelha; iii) após os 800°C as rochas adquirem a cor branca [4].

Na Figura 2.13 é possível observar a evolução da cor, em amostras de mármore e calcário, quando submetidas a diferentes temperaturas. Tanto no mármore como no calcário, até aos 600°C [10,21], ocorre o aumento das coordenadas cromáticas a^* e b^* , que correspondem à tonalidade verde-vermelha e amarela-azul, respetivamente. Esta alteração ocorre devido à presença de outros elementos na sua composição, para além da calcite. Para temperaturas superiores, o mármore e o calcário adquirem a cor branca, devido à calcinação [9].



Figura 2.13 – Exemplo de mudanças de cor em pedras naturais (calcário e mármore) por efeito de temperatura (Adaptado de Ozguven and Ozelik [10]).

No que respeita ao brilho, em geral observa-se uma redução, devido ao efeito das elevadas temperaturas [21]. É uma situação habitualmente perceptível à vista desarmada, uma vez que os cristais de calcite ficam opacos [38], porém este comportamento não é linear. No estudo realizado por Sarici [21] foram realizados ensaios de choque térmico e envelhecimento térmico. Os ensaios consistiram no aquecimento das amostras a 105°C durante 18h e arrefecimento em água destilada (choque térmico) ou ao ar (envelhecimento térmico) durante 6h. Apesar de ter ocorrido uma diminuição do brilho nos dois ensaios, as amostras tiveram reações diferentes. No ensaio de choque térmico (Figura 2.14(a)) verificou-se uma redução gradual enquanto que no ensaio de envelhecimento

térmico (Figura 2.14 (b)) as amostras tiveram um comportamento pouco uniforme. Em algumas fases do ensaio foi registado um aumento do brilho.

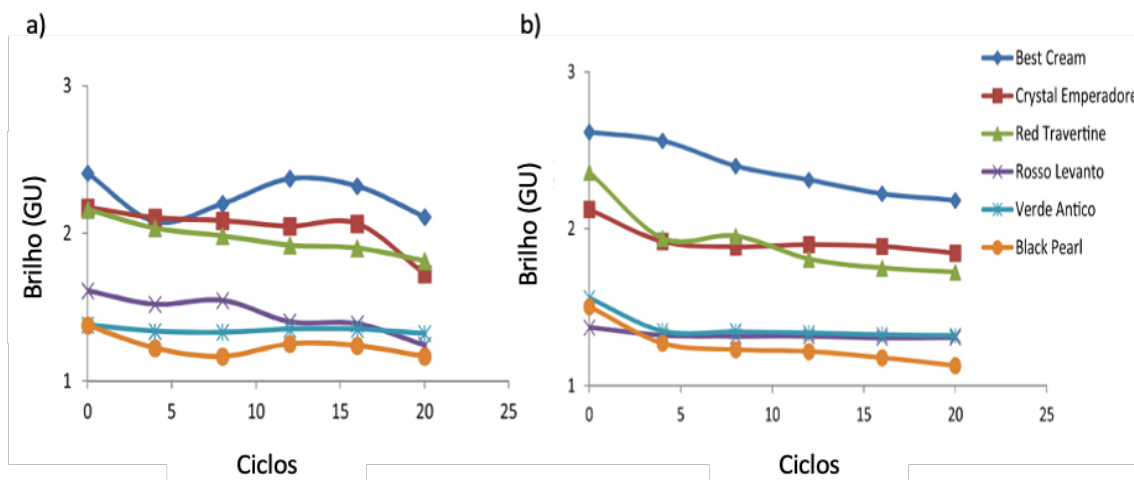


Figura 2.14 – Valor do brilho em amostras de mármore durante: (a) ensaio de choque térmico; (b) ensaio de envelhecimento térmico (Adaptado de Sarici [21]).

2.2.3.3. Alteração das propriedades petrofísicas

A porosidade é um dos parâmetros mais utilizados na avaliação da pedra natural, sujeita a elevadas temperaturas, porque influencia direta ou indiretamente, a maioria de outras propriedades físicas e mecânicas [3,38,39]. As elevadas temperaturas provocam um aumento significativo da porosidade, principalmente entre 400°C e 600°C. Apesar deste comportamento não ser linear com o aumento da temperatura, e ser muito dependente da mineralogia e características internas da pedra [4]. Cada mineral apresenta valores de expansão térmica distintos que, podem promover a formação de vazios com diferentes dimensões. A porosidade pré-existente da rocha também influencia muito, o desempenho da rocha quando sujeita a estas temperaturas. Na Figura 2.15 está ilustrada a variação da porosidade num travertino (DT), e num mármore (AW), desde a temperatura ambiente até 600°C. A evolução da porosidade do mármore foi muito mais significativa em comparação com o travertino [34] porque, em geral, rochas mais porosas têm maior capacidade de comportar a variação de dimensão dos minerais constituintes [3]. Até 200°C, foi possível observar uma redução da porosidade uma vez que o espaço poroso permitiu a dissipação de tensões relativas à expansão térmica (linear e volumétrica) dos cristais[34]. No caso do mármore, devido à sua reduzida porosidade inicial, os cristais de calcite, não tiveram espaço para expandir o que gerou uma acumulação de tensão e, rapidamente, aumento da porosidade através do desenvolvimento de microfissuras [34].

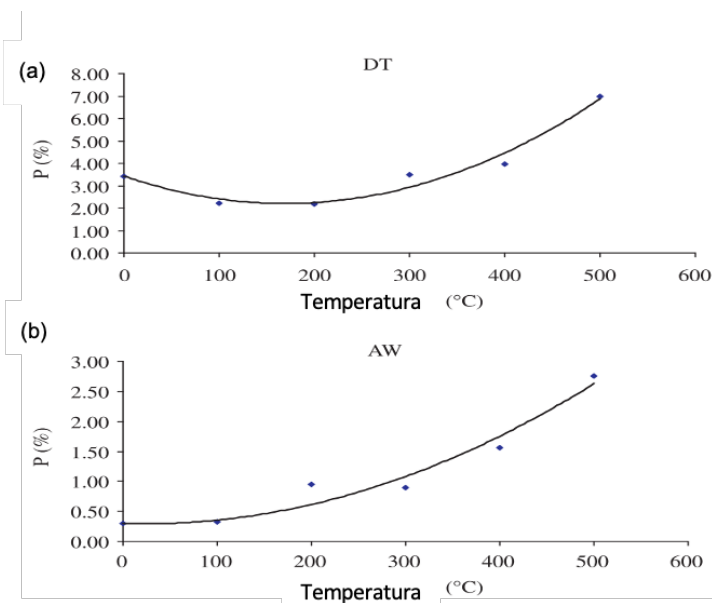


Figura 2.15 – Variação da porosidade efetiva (P) em função da temperatura: (a) Denizli Travertine (DT), e (b) Afyon White Marble (AW) (Adaptado de Yavuz et al. [34]).

O aumento da porosidade não só enfraquece a pedra, mas também a torna mais suscetível à ação de fluidos, da flora e fauna o que promovem a continuação da sua deterioração, após o incêndio. A água é um dos agentes principais de degradação da pedra sendo a sua ação controlada pelo seu sistema poroso [4]. Com o aumento do espaço poroso aumenta, também, a área de contato com a água. O sistema poroso é composto por três tipos de vazios: i) microporos (diâmetro inferior a $0,1 \mu m$), ii) capilares (diâmetro entre $0,1 \mu m$ e $1 mm$) e iii) macroporos (diâmetro superior a $1 mm$). A absorção de água por capilaridade é o principal mecanismo da sua entrada na pedra, porque o diâmetro dos capilares permite a entrada de água sem ação de forças externas [4]. Por isso, o estudo da absorção de água por capilaridade da rocha, não só complementa a avaliação da porosidade, como também fornece informação sobre os processos de deterioração da pedra durante um incêndio.

No mármore, a expansão anisotrópica dos grãos calcite e dolomite e a baixa porosidade, provocam um aumento de tensões nos grãos, o que resulta na formação de microfissuras. O aumento das microfissuras promove, por sua vez, o aumento da rede capilar da rocha e subsequentemente da porosidade. Para temperaturas inferiores a $200^{\circ}C$, geralmente, as variações são muito reduzidas, contudo em alguns casos pode ocorrer redução da porosidade, devido à expansão térmica e compactação da rocha [34]. Acima de $400^{\circ}C$ ocorre, geralmente, um aumento exponencial da porosidade, devido à formação de microfissuras [34,38,39]. No estudo realizado por Murru et al. [38] a ação de temperaturas elevadas promoveu o desenvolvimento de uma densa rede de microfissuras, transcristalinas, intra e intercristalinas (Figura 2.16) o que causou um aumento da porosidade total de $0,53\%$ para $2,37\%$. A formação das microfissuras decorreu em duas etapas: (T1) no primeiro ciclo térmico verificou-se a formação de microfissuras intercristalinas, nas bordas dos grãos de calcite, e algumas microfissuras intracristalinas; (T2) no segundo ciclo térmico ocorreu a formação de microfissuras transcristalinas.

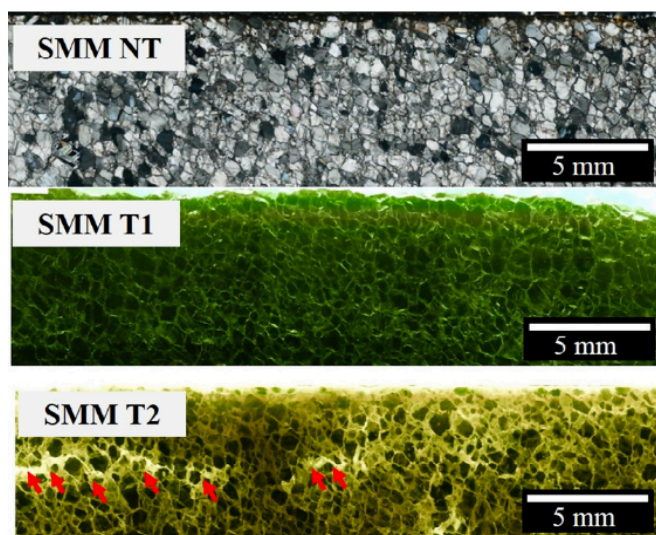


Figura 2.16 – Mármore Carrara (SMM); NT, micro-mosaico dos grãos de calcite observado em microscópico óptico polarizado (nicóis cruzados) antes do pré-ciclo térmico; T1, fluorescência do micro-mosaico dos grãos de calcite após o primeiro ciclo térmico; T2, fluorescência do micro-mosaico dos grãos de calcite após o segundo ciclo térmico, microfissuras transcrystalinas (setas vermelhas) (Adaptado de Murru et al. [38]).

A densidade é muito influenciada pela porosidade da rocha e pelos minerais constituintes [4]. Uma vez que a densidade é definida como a razão entre a massa de um sólido e o seu volume, quanto maior a massa, num determinado volume, maior a densidade, contudo, quando maior o volume de vazios, menor a densidade da rocha.

Muitas das variações observadas na densidade, também estão associadas a alterações na porosidade da rocha. Porém, a evolução destas propriedades não são semelhantes, porque as alterações observadas na estrutura dos minerais desenvolvem-se a uma velocidade diferente dos vazios [9]. A Figura 2.17 ilustra a evolução da densidade aparente de quatro mármore, entre 22°C e 800°C. Até aos 600°C, as variações observadas na densidade aparente, em rochas carbonatas, usualmente, são negligenciáveis [4], como é possível observar na Figura 2.17. Para temperaturas superiores, ocorre uma redução significativa da densidade devido ao aumento do espaço poroso. Contudo, a maior redução verifica-se entre os 700°C e os 800°C, devido à sua decomposição [9].

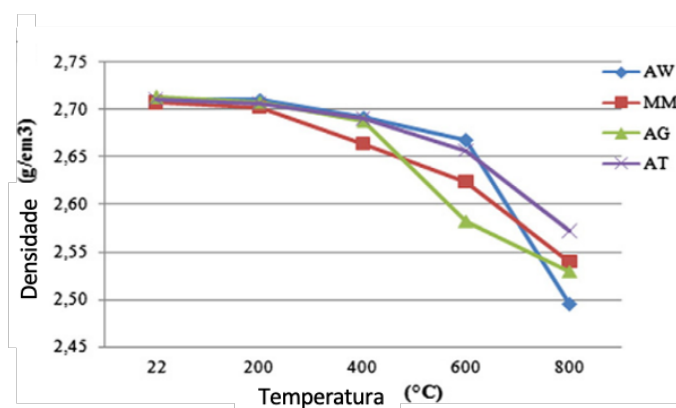


Figura 2.17 – Evolução da densidade aparente de 4 mármore até 800°C (Adaptado de Ozguven e Ozcelik [9]).

A velocidade de propagação das ondas elásticas é utilizada para o estudo das propriedades físicas e mecânicas das rochas, e também para a avaliação e quantificação do seu grau de

degradação [40], porque a velocidade das ondas elásticas depende da densidade e parâmetros elásticos do meio de propagação [41-43]. A velocidade das ondas, é maior em materiais com densidade elevada, por isso descontinuidades presentes no material, reduzem a velocidade das ondas [43]. O tipo de fluidos ou material, que preenchem as descontinuidades, também influenciam a velocidade de propagação das ondas. Devido à sua sensibilidade em relação ao meio de propagação, é possível estudar os efeitos dos incêndios, através da diferença entre a velocidade das ondas, antes e após o tratamento térmico.

Vários autores [3,27,34,38,44] observaram em rochas carbonatadas, uma redução da velocidade das ondas P (V_p) e S (V_s), e respectivos parâmetros elásticos relacionada com o aumento da temperatura. Yavuz *et al.* [34] verificaram que a variação da velocidade das ondas P, que não foi linear, com o aumento da temperatura (Figura 2.18), quando testaram algumas variedades de calcários e mármore. Até 100°C, observou-se um aumento da velocidade nos mármore, devido à compactação da rocha e consequente redução da velocidade. Em temperaturas superiores a 100°C, ocorreu uma abrupta redução da velocidade (cerca de 70%), face à velocidade inicial, devido à formação de microfissuras provocadas pelo tratamento térmico. Por exemplo, Murru *et al.* [38] e Vagnon *et al.* [39], observaram a partir de 300°C-400°C uma redução significativa da velocidade das ondas e parâmetros elásticos. Para temperaturas superiores a 400°C a redução observada nos valores destas variáveis é muito elevada (entre 40% e 90%) devido ao aumento da porosidade e ao desenvolvimento de fraturas paralelas à direção de anisotropia [39]. Em geral, o módulo de Young (E) é o parâmetro que apresenta a maior redução, no mármore. Este parâmetro é dependente da composição química e microestrutura da pedra, por isso, a sua variação está associada à aceleração de degradação induzida pela criação de microfissuras [38], e pela alteração de alguns componentes minerais.

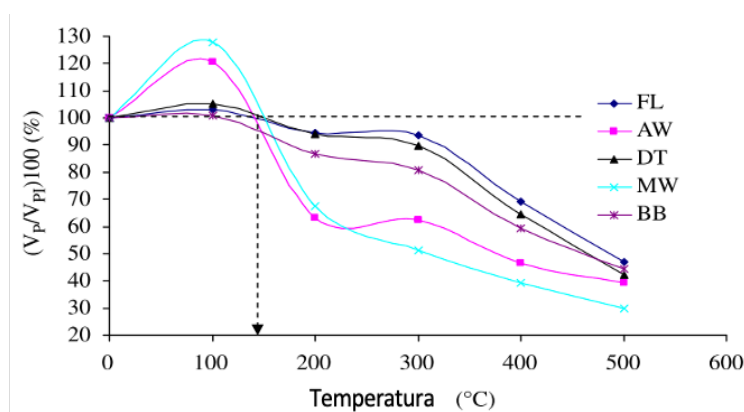


Figura 2.18 – Variação da velocidade de propagação das ondas P (V_p) em relação ao valor inicial (V_{pi}), entre os 0° e 500°C, para diferentes materiais: calcários Finike Lymra (FL) e Burdur Beige (BB); mármore Afyon White (AW) e Mugla White (MW); e o travertino Denizli Travertine (DT) (Retirado de Yavuz *et al.*[34]).

O coeficiente de Poisson (ν), é a razão entre as extensões transversais e longitudinais. O valor deste parâmetro, é muito dependente da relação entre V_p e V_s , medida através de V_p/V_s . Isto significa que, caso a razão V_p/V_s apresente um valor reduzido, o coeficiente de Poisson, também irá ter um valor baixo [39]. Na Figura 2.19 mostra-se a variação da velocidade das ondas P e S em função da temperatura para o caso de um mármore. O aumento da temperatura, provocou uma

redução da velocidade das ondas P e S a taxas diferentes, o que originou uma menor diferença entre V_p e V_s , reduzindo, por isso, o coeficiente de Poisson.

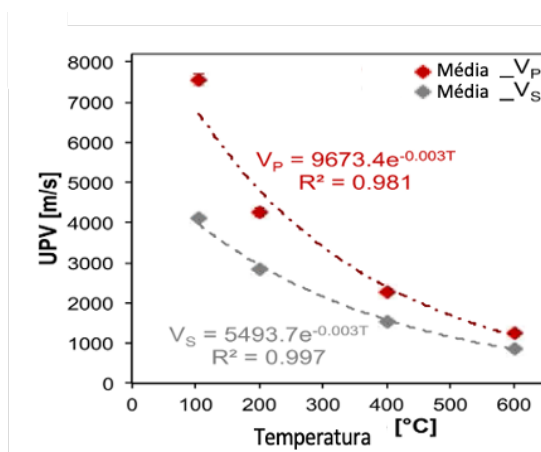


Figura 2.19 – Relação entre a velocidade média das ondas P e S, para valores entre 105°C e os 600°C no mármore Valdiéri (Adaptado de Vagnon et al.[39]).

Na bibliografia publicada relativa a rochas carbonatadas, foi possível observar que, para temperaturas superiores a 400°C, algumas amostras apresentaram um coeficiente de Poisson negativo [2,39]. Este valores negativos não são aceites para materiais isotrópicos [45]. A causa deste comportamento é incerta contudo foram apresentadas duas hipóteses:

- i) Expansão das amostras devido à formação de microfissuras, que provoca alterações superiores de V_p , devido às características da sua propagação [2];
- ii) A fraca ligação entre os minerais, causada pelas microfissuras, eventualmente produz material não consolidado que sob tensão apresenta um comportamento plástico [39].

Tal como o coeficiente de Poisson, as variações na anisotropia em termos da velocidade das ondas P, devido ao tratamento térmico, não são definidas pela variação quantitativa da velocidade das ondas P [40]. Os índices de anisotropia, variam de acordo com a relação das três velocidades calculadas nas três direções ortogonais. No trabalho laboratorial realizado por Murru *et al.* [38] (Tabela 2.1), os índices de anisotropia de um mármore (SMM) aumentaram, significativamente, após o primeiro ciclo térmico comparativamente com um calcário (SCL), cuja variação foi inferior a 3%. Neste caso, o aumento da anisotropia, foi justificada pelos autores pelo aumento das microfissuras numa direção preferencial, devido à expansão anisotrópica dos grãos de calcite [38].

Tabela 2.1 – Resultados da velocidade das ondas P em três direções ortogonais, e índices de anisotropia do: Statuario Michelangelo Marble (SMM) e Santa Caterina di Pittinuri Limestone (SCL)(Retirado de Murru et al. [38]).

	V_p (x) (m/s)	V_p (y) (m/s)	V_p (z) (m/s)	V_p (x, y, z) (m/s)	ΔV_p (%)	dM (%)	dm (%)
SMM NT	5457 ± 130	5518 ± 200	5593 ± 140	5523 ± 68		1.77	1.36
SMM T1	1582 ± 96	1604 ± 85	1795 ± 107	1660 ± 117	-70	6.93	11.21
SMM T2	1465 ± 178	1563 ± 210	1752 ± 202	1593 ± 146	-71	11.64	11.40
SCL NT	2715 ± 185	2725 ± 141	2782 ± 142	2741 ± 36		1.42	2.08
SCL T1	2218 ± 7	2184 ± 9	2236 ± 6	2213 ± 26	-19	1.92	0.82
SCL T2	1965 ± 50	1964 ± 29	2007 ± 77	1979 ± 25	-28	1.09	2.15

3. Materiais e Trabalho Experimental

Este capítulo é composto por duas partes:

- 3.1. Materiais – neste item será explicado todo o processo de aquisição das amostras, o local em que foram recolhidas, características gerais e a preparação das amostras para o trabalho experimental;
- 3.2. Métodos – este item compreende duas partes distintas: na primeira parte será descrito o planeamento do trabalho experimental, e na segunda parte será explicado o modo de execução dos ensaios e respetiva obtenção dos dados.

3.1. Materiais

A escolha das variedades de mármore português a estudar foi realizada tendo por base uma análise detalhada do catálogo de rochas ornamentais disponível no endereço eletrónico do Laboratório Nacional de Energia e Geologia (<http://rop.lneg.pt/rop/>). Os critérios de seleção das amostras basearam-se fundamentalmente na composição mineralógica, e nas propriedades físicas e mecânicas dos mármore portugueses. Das variedades de mármore apresentados no catálogo, foram selecionados pares com semelhante mineralogia e propriedades físicas. Face às hipóteses colocadas e à disponibilidade de fornecimento de amostras foram escolhidas as variedades Rosa Venado da Maroteira e Rosa Venado do Olival da Encostinha. A ficha técnica das duas variedades de mármore encontra-se no Anexo I. As coordenadas geográficas dos locais de amostragem apresentam-se na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Caracterização das variedades de mármore Rosa Venado da Maroteira e Rosa Venado do Olival da Encostinha.

Designação Comercial	Código	Concelho	Georeferenciação
Rosa Venado da Maroteira	M	Vila Viçosa	Latitude: 38.743979° Longitude: 7.423535°
Rosa Venado do Olival da Encostinha	V	Borba	Latitude: 38.798820° Longitude: 7.444878°

Os blocos foram coligidos em pedreiras localizadas no Anticlinal de Estremoz (Figura 3.1), e gentilmente fornecidos pelo CECHAP (Centro de Estudos de Cultura História, Arte e Património). A região é conhecida pela extração de mármore em Portugal, com cerca de 150 pedreiras ativas em 2009, distribuídas por 5 municípios: Estremoz, Borba, Vigária, Lagoa e Pardais [46]. A área de exploração das pedreiras da Maroteira e da Encostinha encontram-se em flancos opostos do Anticlinal, a SW e a NE, respetivamente.

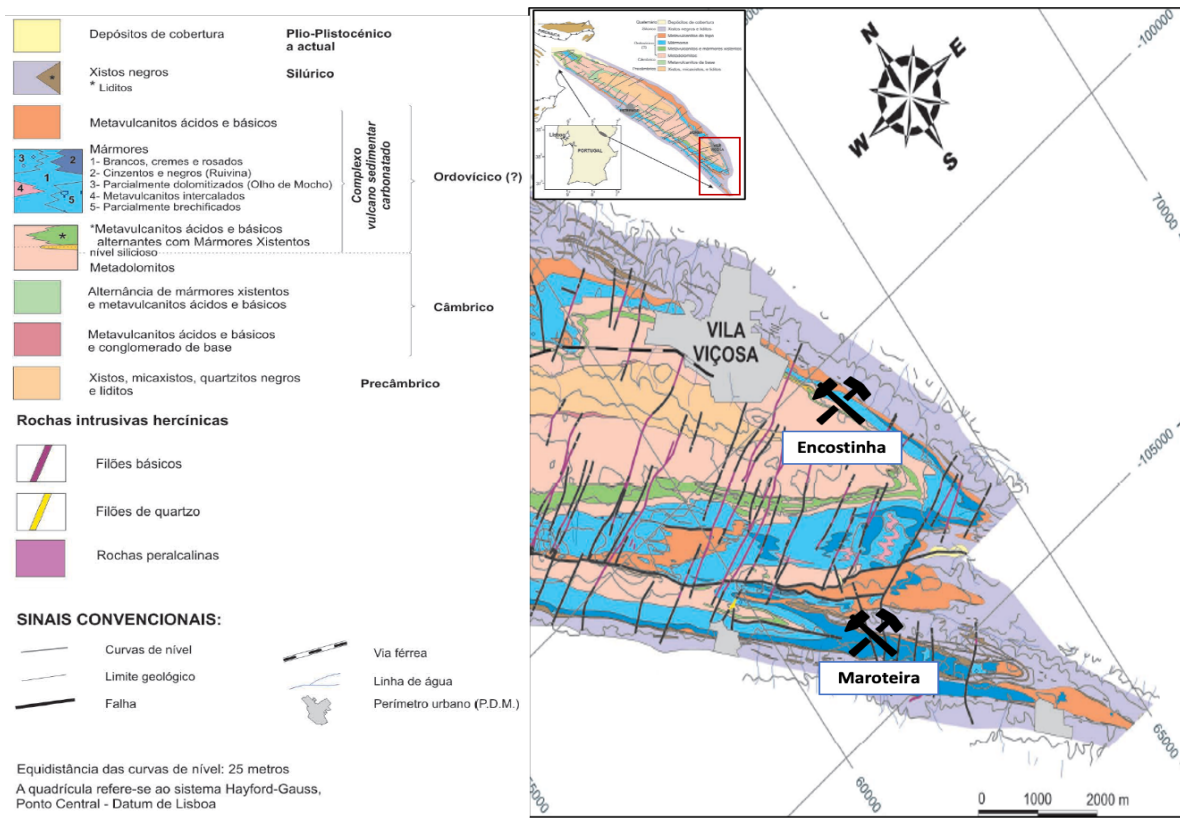


Figura 3.1 – Mapa geológico da região do Anticlinal de Estremoz com localização das pedreiras de onde foi coligido material para estudo (Adaptado de Carvalho [47]).

Os blocos de mármore foram trazidos para o laboratório e preparados provetes cúbicos com cerca de 50 mm de lado, utilizando as ferramentas de corte existentes no Laboratório de Geociências e Geotecnologias do Instituto Superior Técnico (GeoLab). No total obtiveram-se 32 provetes para cada variedade de mármore considerada. Após o corte e limpeza, as amostras foram numeradas com o respetivo código (M e E) e numeração. Para além deste identificador, as faces paralelas das amostras foram identificadas com letras e cores diferentes, conforme exemplificado na Figura 3.2.

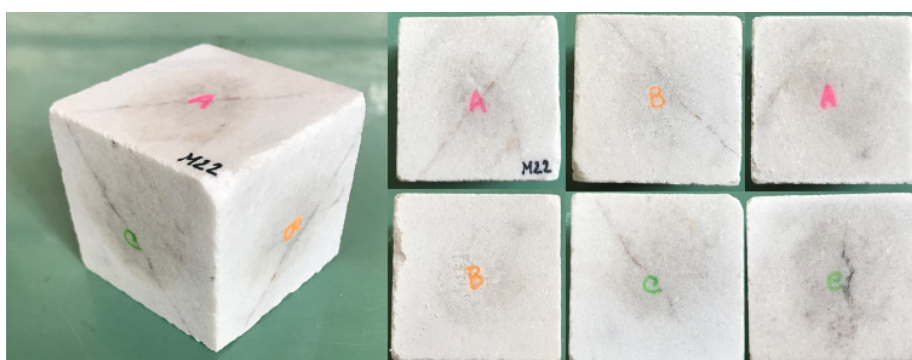


Figura 3.2 – Exemplo de uma das amostras da Maroteira, com a designação da variedade e das faces identificadas: Faces A com a cor rosa; Faces B com a cor laranja; e Faces C com a cor verde.

3.2. Métodos

Neste subcapítulo serão apresentados os dois tipos de ensaios de envelhecimento acelerado a que as amostras foram submetidas (3.2.1). Nos ensaios de envelhecimento acelerado os provetes foram sujeitos a condições suscetíveis de provocarem modificações nas suas características, seja por exposição a um ambiente rico em dióxido de enxofre (como o que se verifica na maioria das grandes cidades e espaços industriais), seja por exposição a elevadas temperaturas (como as que se verificam no decorrer de incêndios). Apresenta-se igualmente os métodos de caracterização experimental utilizados nas diferentes fases de ensaio (3.2.2.).

3.2.1. Desenho Experimental

As amostras seguiram o esquema de ensaios apresentado na Figura 3.3. As amostras foram divididas em dois grupos: o primeiro grupo composto pelas amostras da Maroteira e Encostinha numeradas de 1 a 16 e o segundo com as amostras numeradas de 17 a 32. O primeiro conjunto de amostras (numeradas de 1-16) foi sujeito a dois ensaios sequenciais de alteração: no primeiro ensaio as amostras foram expostas a um ambiente controlado e rico em SO₂, enquanto no segundo foram submetidas a um ensaio de envelhecimento térmico. As amostras numeradas de 17 a 32 foram submetidas unicamente ao ensaio de envelhecimento térmico. As amostras resultantes do ensaio de envelhecimento térmico foram novamente divididas em dois grupos, em função do tipo de arrefecimento a que foram sujeitas: (i) arrefecimento rápido (**AR**) por imersão em água à temperatura ambiente; e (ii) arrefecimento lento (**AL**), tendo as amostras sido mantidas na mufla até atingirem a temperatura ambiente. Nos subcapítulos seguintes apresenta-se uma descrição mais pormenorizada dos ensaios de envelhecimento efetuados.

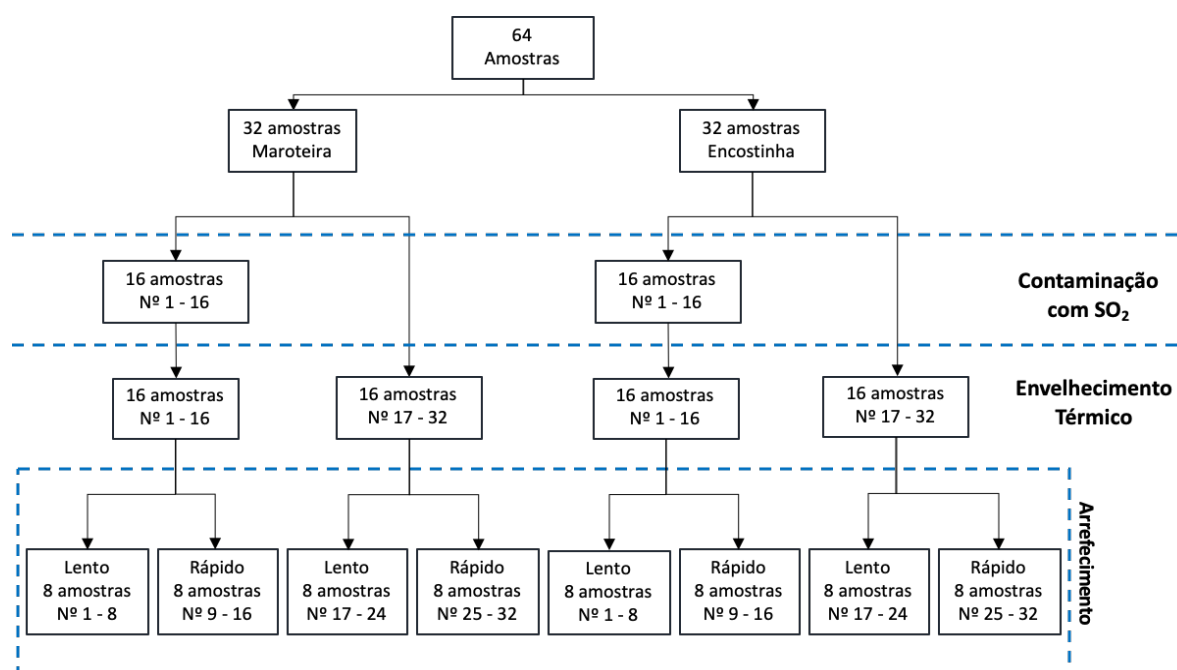


Figura 3.3 – Esquema de distribuição das amostras, função dos ensaios realizados.

3.2.2. Ensaio de Envelhecimento Acelerado

3.2.2.1. Ensaio de exposição contínua a SO₂

O ensaio de exposição contínua a SO₂ foi realizado numa câmara climática (FITOCLIMA 300EDTU Aralab, que permite controlar a temperatura e humidade relativa do ar e a alimentação contínua do contaminante gasoso (neste caso SO₂), de forma a criar o ambiente pretendido para o estudo.

Dezasseis amostras de cada variedade de mármore (1-16), foram submetidas a esta atmosfera sintética, com elevada concentração de SO₂, durante 50 dias. Cada ciclo (Figura 3.4) teve a duração de 12,5h, divididas em quatro segmentos, dois a simular as condições de verão e inverno durante 6 horas cada, e dois para a transição de condições com 15min de duração (segmentos 1 e 3). Durante todo o ensaio a concentração de SO₂, foi mantida constante: a botija de SO₂ foi diluída a 3% em 3000ppm, de azoto e então doseada a uma concentração de 25±1ppm, um valor muito superior aos níveis atuais de SO₂ em a maior parte da Europa (valor médio 0,00076 ppm, de acordo com <http://www.eea.europa.eu/themes/air/interactive/so2>). O segmento 2 simulou as condições de inverno com temperatura de 15°C e 85% de humidade relativa do ar, e o segmento 4 simulou as condições de verão com temperatura de 40°C e 30% de humidade. Água da rede de abastecimento público foi utilizada na câmara climática para garantir as condições ambientais de humidade desejadas.

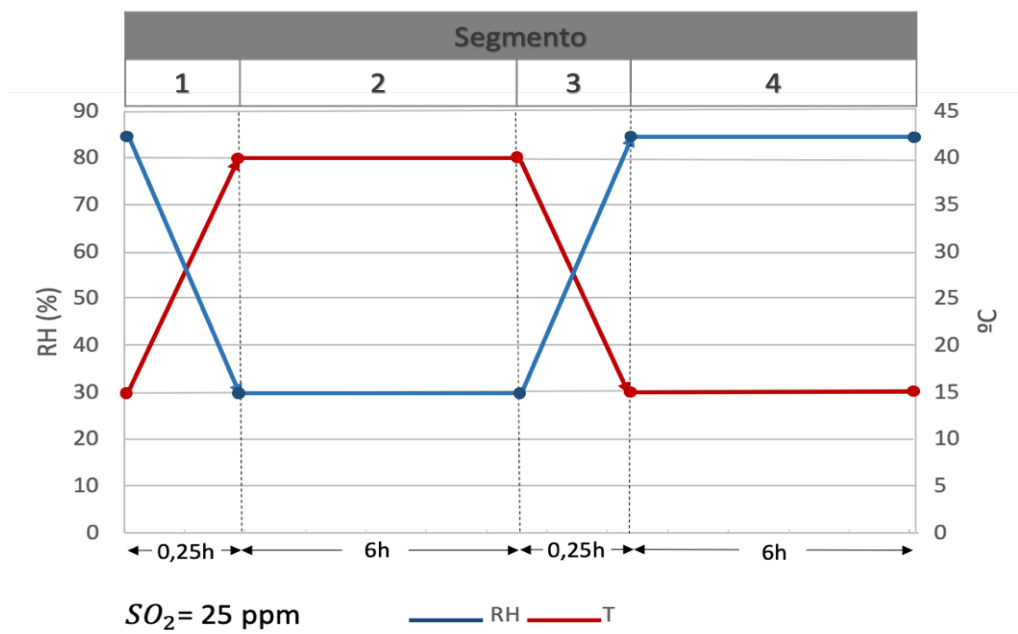


Figura 3.4 – Ciclo de contaminação das amostras por exposição contínua a SO₂ em câmara climática.

3.2.2.2. Ensaio de Envelhecimento Térmico

A escolha dos parâmetros de aquecimento, teve como base os ensaios realizados por outros autores nos mármore (como por exemplo [34,38]).

As amostras, das duas variedades de mármore, foram aquecidas a 600°C durante 2 horas numa mufla elétrica, com ambiente oxidante (Ehret Mufla Furnance), e com uma taxa de aquecimento de $11\pm 4^\circ\text{C}/\text{min}$ (Figura 3.5).

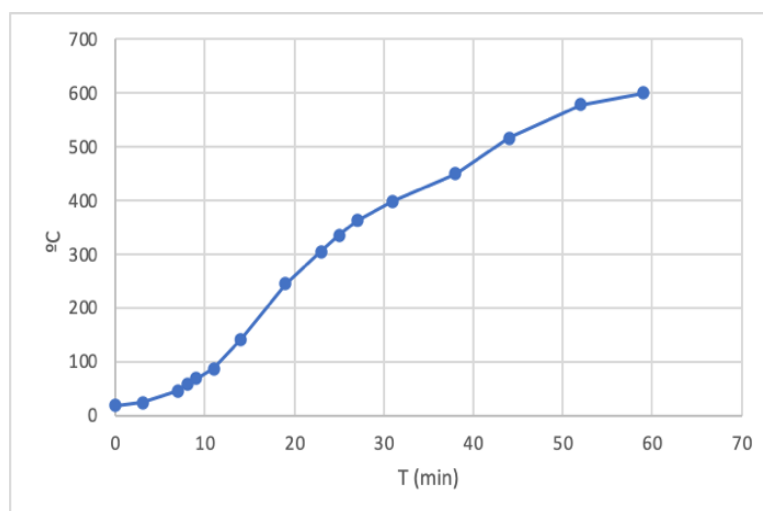


Figura 3.5 – Rampa de aquecimento registrada pela mufla.

Após a fase de aquecimento, metade das amostras (amostras 1-8 e 17-24) foram deixadas arrefecer dentro da mufla até atingirem a temperatura ambiente, o que demorou cerca de 6 horas (designado por arrefecimento lento). As restantes amostras (amostras 9-16 e 25-32) foram retiradas da mufla, totalmente imersas em água (à temperatura ambiente) durante 10 segundos e deixadas posteriormente arrefecer ao ar (designado por arrefecimento rápido).

3.2.3. Caracterização Experimental

Os ensaios de avaliação englobaram a caracterização química e estrutural das duas variedades de mármore assim como a determinação de algumas das suas propriedades físicas. As amostras sãs foram sujeitas a análise por Difração de Raios-X (DRX) enquanto as amostras contaminadas com SO_2 foram analisadas no Microscópio Eletrónico de Varrimento (MEV). As propriedades físicas das amostras foram avaliadas, nas amostras de referência e após cada ensaio de envelhecimento. As propriedades físicas avaliadas foram as seguintes:

- i) Brilho;
- ii) Cor;
- iii) Absorção de água por capilaridade;
- iv) Porosidade aberta;
- v) Densidade aparente

vi) Velocidade de propagação das ondas elásticas P e S;

A partir das velocidades das ondas elásticas foram calculadas várias constantes elásticas, como sejam o Módulo de Cisalhamento (μ); o Coeficiente de Lamé (λ); o Módulo Compressibilidade (K); o Módulo de Young (E); o Coeficiente de Poisson (ν). A anisotropia das amostras, em termos de velocidade de propagação das ondas P, das duas variedades de mármore foi determinada pelo cálculo dos Índices de Anisotropia: (dM) Anisotropia Maior; e (dm) Anisotropia Menor, de acordo com as fórmulas propostas por J. Guyader e A. Denis em [48].

3.2.3.1. Análise por Difração Raios X

A análise por Difração de Raios X (DRX) permitiu identificar os principais minerais constituintes das variedades de mármore estudados assim como a sua semi-quantificação. A DRX foi efetuada em amostras sãs pertencentes aos mesmos blocos de onde foram retiradas as amostras para os ensaios e utilizando um equipamento do modelo Panalytical X'Pert PRO, com radiação Cu-K α (40 kV, 35 mA). A caracterização das amostras foi realizada utilizando o software High Score Plus 2.0 da Panalytical através da comparação dos difratogramas das amostras, com padrões de referência organizados em fichas, disponíveis no banco de dados ICDD PDF2.

3.2.3.2. Análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento

A análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (MEV) possibilitou a obtenção de imagens das amostras e microestruturas existentes, assim como a contagem de alguns elementos químicos presentes nas amostras em estudo. Para esta análise foram recolhidos pedaços das amostras M15 e E15 após a contaminação com SO₂. Foi utilizado um microscópio eletrónico de varrimento Hitachi S-400 SEM (disponível no Microlab IST-UL) com um espectrómetro de raios X dispersão de energia Nano GmbH Bruker Quantax e detetores elementares de luz (XFlash 5010). As medições foram realizadas com uma tensão de aceleração de 10kV, resolução de 1 a 10 μ m e ampliações de 170 a 6000x. Para o efeito houve a necessidade de as amostras serem previamente revestidas com um filme condutor ultrafino de liga de ouro e paládio (Au-Pd) e serem secas em vácuo, a temperatura ambiente, para posterior análise.

3.2.3.3. Propriedades físicas

Brilho

O brilho de uma superfície corresponde à razão entre o fluxo de luz incidente e de luz refletida para um ângulo específico [49]. No glossímetro, equipamento usado na medição do brilho especular, a fonte emite um feixe de luz em vários ângulos (20°, 45°, 60° ou 80°) sobre a superfície a estudar e é quantificada no detector a quantidade de luz refletido pela superfície, isto é, atribui uma unidade de brilho (GU) para uma determinada superfície. Os valores de brilho variam entre 0 GU e

100 GU (Gloss Units), em que 0 GU correspondente a superfícies que não refletem luz e 100 GU superfícies que refletem toda a luz que recebem. O glossímetro usado neste estudo foi o NOVO-GLOSS Lite que mede o brilho a 20° e 60° de ângulo incidente. As medições nas amostras foram feitas com um ângulo de medição de 60°, valor sugerido para amostras com brilho reduzido [21], como é o caso. O equipamento encontra-se calibrado tendo para tal sido usado um vidro padrão preto altamente polido com um índice de refração definido pelo fabricante.

Neste estudo, efetuou-se a medição do brilho em todas as amostras antes e após cada ensaio de envelhecimento. Em cada provete, foram efetuadas 4 leituras, em locais diferentes da mesma face. O valor considerado corresponde à média das quatro medições.

Cor

A cor das amostras foi medida utilizando um colorímetro Chroma Meter CR-400, que possui um sistema de iluminação difusa e um ângulo de observação de 8° sobre a normal à amostra em estudo (geometria d/8). A área de medição é 8mm. Nas medições efetuadas foi utilizado o observador normalizado CIE 2° e o iluminante D₆₅ (representa a luz média diurna incluindo a radiação ultravioleta com temperatura de cor correlacionada 6504). Para a quantificação da cor foram adoptadas neste trabalho, as coordenadas cromáticas no sistema colorimétrico de referência CIE 1931, no espaço cromático uniforme CIE 1976 (CIELAB), conforme se pode observar na Figura 3.6. O parâmetro L* indica a localização da cor no eixo claro-escuro (preto L*=0 e o branco puro L*=100) e que é perpendicular ao plano formado pelos eixos vermelho-verde (valores de a*) e azul-amarelo (valores de b*).

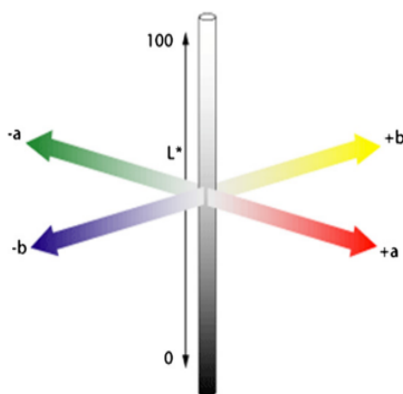


Figura 3.6 – Sistema de coordenadas do CIELAB (Retirado de Sarici [21]).

Neste estudo foram efetuadas 6 medições em cada amostra, sendo cada valor a média de 3 leituras. A variação de cor das amostras nas diferentes fases dos ensaios de envelhecimento realizados pode ser representada por um único valor, que é calculado a partir da variação das coordenadas cromáticas. Para o cálculo da variação total de cor (ΔE_{ab}^*), utilizou-se a expressão proposta por Mokrzycki and Tatol [50] e apresentada na equação 3.1.

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad \text{(Equação 3.1)}$$

Considerou-se a variação relativa ao estado inicial, ou seja, antes das amostras serem sujeitas a qualquer ensaio de envelhecimento acelerado (i.e. amostras de referência). O resultado de ΔE_{Lab}^* informa em relação à magnitude da variação resultante, porém não indica qual a direção da variação [10], nem em que coordenadas ocorreu a maior variação. As alterações de cor com $\Delta E_{ab}^* < 5$ não são perceptíveis pelo olho humano [50]. No intervalo entre 5 a 10 unidades, as alterações já são captadas pelo olho humano, mas podem ser consideradas variações minimamente aceitáveis em relação ao original. Já quando o valor é superior a 10 unidades, as alterações são claramente visíveis e, portanto, não aceitáveis em comparação com o original.

Determinação do coeficiente de absorção de água por capilaridade

A absorção de água por capilaridade não necessita de ação de forças externas porque dá-se através dos vazios com diâmetro compreendido entre $10 \mu m$ e $1 mm$ [4], e pode ser quantificada através do coeficiente de capilaridade.

Este ensaio foi executado segundo a norma NP EN 1925 [51]. O primeiro passo do ensaio consistiu em determinar a massa seca (m_d) das amostras. De seguida, uma das faces foi imersa num filme de água com uma altura de 3 ± 1 mm, para que a absorção de água fosse por capilaridade. Posteriormente, pesaram-se as amostras em determinados intervalos de tempo (m_i). Estes intervalos de tempo dependem do tipo de absorção da rocha, e da área da face de contato (A). Durante a avaliação da capilaridade das amostras, verificou-se que os valores de massa dos provetes (m_i) não sofriam alterações relevantes para intervalos de tempo reduzidos, por isso, os tempos (t_i) foram adaptados para 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240 e 300 min para as amostras antes do ensaio de envelhecimento térmico. Nas amostras, após o envelhecimento térmico, observou-se uma rápida alteração dos valores de massa dos provetes (m_i) num curto período, então os tempos de medição foram adaptados para 0,5, 1, 1,5, 2, 3, 4, 5, 6, 7 min. Estas medições correspondem à fase de absorção da rocha até ao início da saturação (C_1 na norma). Com os resultados obtidos construiu-se um gráfico g/m^2 vs $s^{0,5}$ para cada amostra e ajustou-se uma reta aos primeiros pontos experimentais (no mínimo 5 e coeficiente de correlação igual ou superior a 0,50). O coeficiente de capilaridade (C) corresponde ao declive da reta (Equação 3.2).

$$C (g/m^2 \cdot s^{0,5}) = \frac{m_i - m_d}{A \cdot \sqrt{t_i}} \quad \text{(Equação 3.2)}$$

Determinação da porosidade aberta

A porosidade aberta ou efetiva é caracterizada pelos espaços vazios na rocha que estão conectados [4], e que, por isso, permitem a passagem de fluidos pelo interior da rocha.

Os ensaios foram realizados segundo a norma NP EN 1936 [52]. Este ensaio é composto por 4 períodos de 24h. Antes do início do ensaio procedeu-se à secagem das amostras até se obter massa constante e determinar-se a massa seca (m_d). Na primeira fase, as amostras são submetidas

a um sistema de vácuo com 20 ± 7 mbar, durante um período de 24 horas. Após o primeiro período, em que é feita a expulsão de todo o ar, é introduzida água desmineralizada até as amostras estarem totalmente imersas. Na última fase é restabelecida a pressão atmosférica, mantendo as amostras cobertas de água. No fim do ensaio, é obtida a massa saturada (m_s) e a massa hidrostática (m_h). Com estes valores calcula-se a porosidade aberta (p_0) através das Equação 3.3.

$$p_0(\%) = \frac{m_s - m_d}{m_s - m_h} \times 100 \quad \text{(Equação 3.3)}$$

Densidade aparente: Método de Archimedes

A densidade aparente (ρ) também pode ser determinada pelo método de Archimedes, que consistem em medir o deslocamento de água provocado pela amostra quando é submersa [4]. Sendo o peso da amostra m_d , e o volume de água deslocado v a densidade da amostra é calculada através da Equação 3.5.

$$\rho = \frac{m_d}{v} \quad \text{(Equação 3.4)}$$

Velocidade das ondas P e S

Os tempos de percurso das ondas P e S foram medidos usando um osciloscópio e um gerador de sinal. Os tempos de chegada das ondas foram medidos em 3 direções ortogonais (A, B, C) em cada uma das amostras (Figura 3.3, Capítulo 3.1) e as respectivas velocidades calculadas. As leituras foram efetuadas em todas as amostras nas várias etapas do trabalho laboratorial (Cap. 3.2.1).

O equipamento utilizado (Figura 3.7) inclui um gerador, amplificador, osciloscópio, e dois sensores piezométricos (um emissor e um recetor). Em primeiro lugar é realizada a ligação do gerador aos sensores. O gerador de sinal utilizado foi o BK Precision 4011 5MHz function generator, que emite um sinal com uma largura de banda compreendida entre 0,5 e 5MHz. Nos ensaios, dada as diferenças da propagação as ondas P e S, foram usados sensores diferentes. Para as ondas P foram utilizados os sensores piezoelétricos do modelo PXRw fabricados pela Peng Xiang Technology Co., Ltd, que têm uma superfície de contato de 2mm de diâmetro e largura de banca compreendida entre 80kHz e 400kHz. Para as ondas S foram utilizados os sensores do modelo SW37-0.5-Shear Ultran, com frequência nominal de 500kHz e área de contato com 9,5mm de diâmetro. Para a leitura das ondas S também foi utilizado um amplificador. A visualização da onda é efetuada num osciloscópio digital Rohde&Schwarz modelo R&S-HM01002 Series, que tem uma largura de banda no espectro 50MHz e 100MHz, e capacidade para dois canais.

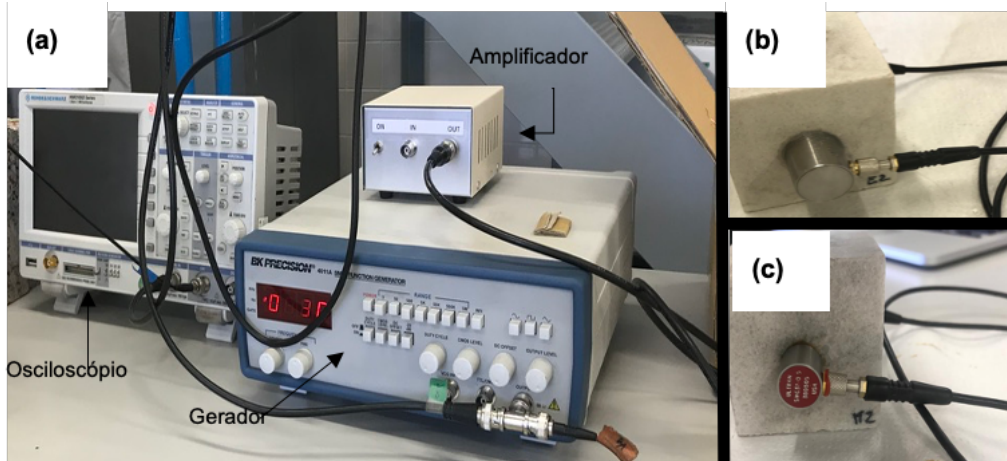


Figura 3.7 - Método do pulso eletrônico; (a)- Equipamento de Emissão e Leitura do pulso eletrônico; (b)- Sensor das ondas P; (c)- Sensor das ondas S.

As equações que estabelecem as relações entre a velocidade das ondas e as constantes elásticas são: equações 3.7 para o módulo de cisalhamento (μ); equação 3.8 para o módulo de compressibilidade (K); equação 3.9 para o módulo de Young (E); e a equação 3.10 para o coeficiente de Poisson (ν)[53].

$$\mu = \rho V_s^2 \quad \text{(Equação 3.7)}$$

$$K = \rho \left(V_p^2 - \frac{4}{3} V_s^2 \right) \quad \text{(Equação 3.8)}$$

$$E = \rho V_s^2 \frac{3V_p^2 - 4V_s^2}{V_p^2 - V_s^2} \quad \text{(Equação 3.9)}$$

$$\nu = \frac{V_p^2 - 2V_s^2}{2(V_p^2 - V_s^2)} \quad \text{(Equação 3.10)}$$

A determinação da anisotropia das amostras foi realizada através do método proposto por J. Guyader and A. Denis [48], com base na propagação das ondas P. Para o cálculo, são consideradas a velocidade mínima ($V_{p_{min}}$), a máxima ($V_{p_{max}}$) e a média ($V_{p_{mean}}$), obtidas em três direções ortogonais, o que permite determinar a anisotropia maior (dM%) e menor (dm%) a partir das seguintes equações:

$$dm\% = \left[2 \frac{(V_{p_{max}} - V_{p_{mean}})}{(V_{p_{mean}} + V_{p_{max}})} \right] 100 \quad \text{(Equação 3.11)}$$

$$dM\% = \left[1 - \left(\frac{2V_{p_{min}}}{(V_{p_{mean}} + V_{p_{max}})} \right) \right] 100 \quad \text{(Equação 3.12)}$$

4. Resultados

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos relativos à caracterização física das duas variedades de mármore, em cada etapa do trabalho experimental (Figura 3.3). Os resultados alusivos às medições realizadas neste estudo serão tratados, em termos de brilho, cor, densidade aparente, porosidade aberta, absorção de água por capilaridade e velocidade de propagação das ondas elásticas. Para além dos resultados obtidos diretamente pelos testes de caracterização, serão também apresentados os parâmetros elásticos e determinados os índices de anisotropia das amostras, calculados a partir da velocidade de propagação das ondas elásticas.

Devido ao volume dos dados, os resultados foram divididos, para as diferentes fases de ensaio, em três subcapítulos: 4.1. Caracterização das amostras; 4.2. Características superficiais; 4.3. Propriedades petrofísicas. Em cada subcapítulo serão apresentadas tabelas com o valor médio, desvio-padrão, mínimo e máximo, dos resultados das amostras.

4.1. Caracterização das amostras

As amostras da Maroteira e da Encostinha não apresentam poros e fissuras visíveis na superfície, e granulado fino a médio. As amostras da Maroteira (Figura 4.1) apresentam manchas ou vergadas finas de cor rosa-acastanhado, com granulado muito fino. As amostras da Encostinha (Figura 4.2) também apresentam vergadas com granulado muito fino, porém são mais grosseiras e de cor verde acinzentado.

A partir da análise por DRX foi possível identificar os principais minerais constituintes das duas variedades de mármore (Figura 4.3). As duas variedades de mármore apresentam uma composição mineralógica muito semelhante, como é possível observar na Figura 4.3. A única diferença na composição mineralógica dos dois mármore é a presença do quartzo no mármore da Maroteira.



Figura 4.1 – Provetes da Maroteira.



Figura 4.2 – Provetes da Encostinha.

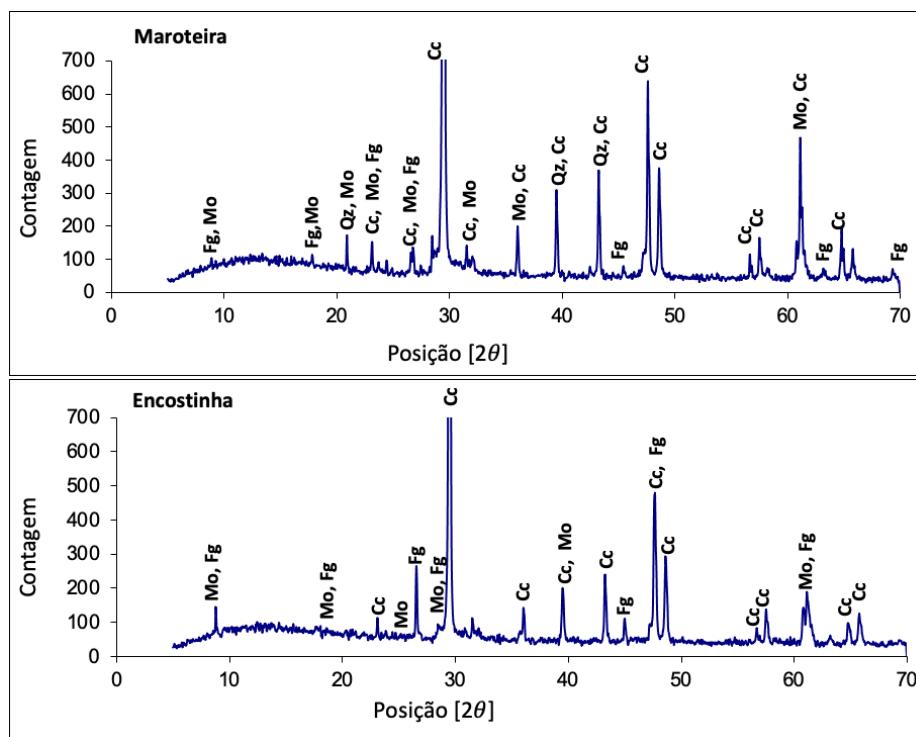


Figura 4.3 – Espectros de DRX das amostras da Maroteira e Encostinha. Legenda: Cc – calcite; Qz – quartzo; Mo – moscovite; Fg – Flogopite.

4.2. Características Superficiais

Apresenta-se na Tabela 4.1 os valores de brilho e cor para ambas as variedades de mármore estudadas nas várias fases de ensaio.

Os valores do brilho para as duas variedades de mármore variam entre 2,1 e 3,3 GU. Estes valores são considerados baixos tendo em conta o intervalo de valores de medição do brilho (0 a 100GU), e que são justificados pela ausência de qualquer acabamento das superfícies das amostras após o seu corte.

Após exposição contínua a SO₂ observaram-se macroscopicamente algumas alterações de brilho das superfícies dos provetes (Figura 4.4), tendo as medições efetuadas comprovado esta mesma situação (Tabela 4.1). Em ambas as variedades de mármore, ocorreu uma redução média de cerca de 25% nos valores de brilho. Estas mesmas amostras foram posteriormente sujeitas ao ensaio de envelhecimento térmico como mencionado anteriormente no Capítulo 3.2.1 e registou-se, no geral, uma muito ligeira redução nos valores de brilho especular (Figura 4.6 e Tabela 4.1), tendo sido um pouco mais acentuada nas amostras da Encostinha. As amostras de mármore da Encostinha sujeitas a SO₂ e envelhecimento térmico com arrefecimento rápido (E9-16) registaram a maior descida, em termos médios cerca de 13,8%. Como é possível observar na Tabela 4.1 e na Figura 4.5 as amostras da Maroteira sujeitas a SO₂ e envelhecimento térmico (M1-8 e M9-16) não apresentaram uma redução significativa deste parâmetro.

Tabela 4.1 - Resultados do brilho, coordenadas cromáticas e variação total da cor das amostras de referência da Maroteira e Encostinha, e após o ensaio de exposição contínua a SO₂ e ao ensaio de envelhecimento térmico (arrefecimento lento e arrefecimento rápido).

	Maroteira				Encostinha				
	Média	Desvio-Padrão	Mínimo	Máximo	Média	Desvio-Padrão	Mínimo	Máximo	
Amostras de referência (1-32)	60° (GU)	2,6	0,3	2,1	3,3	2,7	0,2	2,3	3,3
	L*	88,14	4,79	78,08	95,47	91,03	5,36	78,27	98,29
	a*	-0,82	0,47	-1,21	0,43	-0,74	0,30	-1,14	0,17
	b*	2,16	1,23	0,09	4,89	1,82	0,85	-0,15	3,70
Amostras após o SO ₂ (1-16)	60° (GU)	1,9	0,1	1,7	2,1	2,0	0,2	1,5	2,4
	L*	79,68	4,16	69,96	86,36	81,96	4,77	68,92	87,48
	a*	-0,96	0,40	-1,46	-0,17	-0,84	0,35	-1,22	-0,10
	b*	3,26	1,54	1,06	5,76	2,68	1,19	1,19	5,02
	ΔE_{ab}^*	5,40	4,01	1,06	14,53	4,89	3,53	0,30	11,62
Amostras SO ₂ após térmico AL (1-8)	60° (GU)	2,0	0,1	1,9	2,1	1,9	0,2	1,6	2,2
	L*	94,71	2,07	90,95	96,87	94,43	4,67	84,37	98,08
	a*	0,13	0,17	-0,16	0,40	0,36	0,37	0,01	1,15
	b*	4,22	0,44	3,59	5,02	4,84	0,97	4,24	6,86
	ΔE_{ab}^*	16,81	3,69	12,64	24,26	12,70	4,10	5,74	17,56
Amostras SO ₂ após térmico AR (9-16)	60° (GU)	1,9	0,1	1,7	2,0	1,7	0,1	1,6	1,9
	L*	93,61	1,66	91,12	95,74	89,54	5,05	84,75	97,50
	a*	0,56	0,10	0,41	0,71	0,87	0,48	0,19	1,60
	b*	5,04	0,36	4,47	5,47	6,19	1,92	3,64	8,68
	ΔE_{ab}^*	12,35	2,86	8,90	17,68	9,16	5,18	3,48	17,51

(continua...)

Tabela 4.1 - Resultados do brilho, coordenadas cromáticas e variação total da cor das amostras de referência da Maroteira e Encostinha, e após o ensaio de exposição contínua a SO₂ e ao ensaio de envelhecimento térmico (arrefecimento lento e arrefecimento rápido).

	Maroteira				Encostinha				
	Média	Desvio-Padrão	Mínimo	Máximo	Média	Desvio-Padrão	Mínimo	Máximo	
Amostras de referência após térmico AL (17-24)	60° (GU)	2,1	0,1	2,0	2,3	2,2	0,2	1,9	2,5
	L*	84,79	2,04	80,54	86,46	82,84	4,21	75,79	86,84
	a*	1,12	0,34	0,95	1,95	1,09	0,29	0,68	1,59
	b*	3,75	0,48	3,18	4,64	4,75	0,98	3,40	6,34
	ΔE_{ab}^*	6,49	2,91	3,19	12,21	13,18	3,00	7,99	17,10
Amostras de referência após térmico AR (25-32)	60° (GU)	2,1	0,2	1,8	2,4	2,0	0,3	1,5	2,3
	L*	86,00	1,19	84,64	88,56	84,36	4,01	79,08	88,74
	a*	1,07	0,18	0,89	1,44	1,04	0,21	0,77	1,39
	b*	3,80	0,26	3,42	4,16	3,80	0,68	3,04	4,68
	ΔE_{ab}^*	7,83	1,39	5,18	9,41	11,33	3,68	7,06	15,85

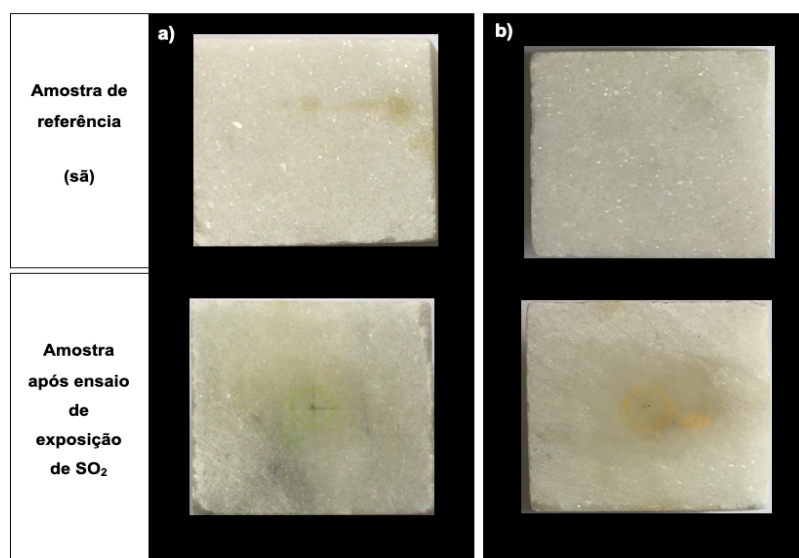


Figura 4.4 – Alteração provocada pelo ensaio de exposição de SO₂: a) Maroteira; b) Encostinha.

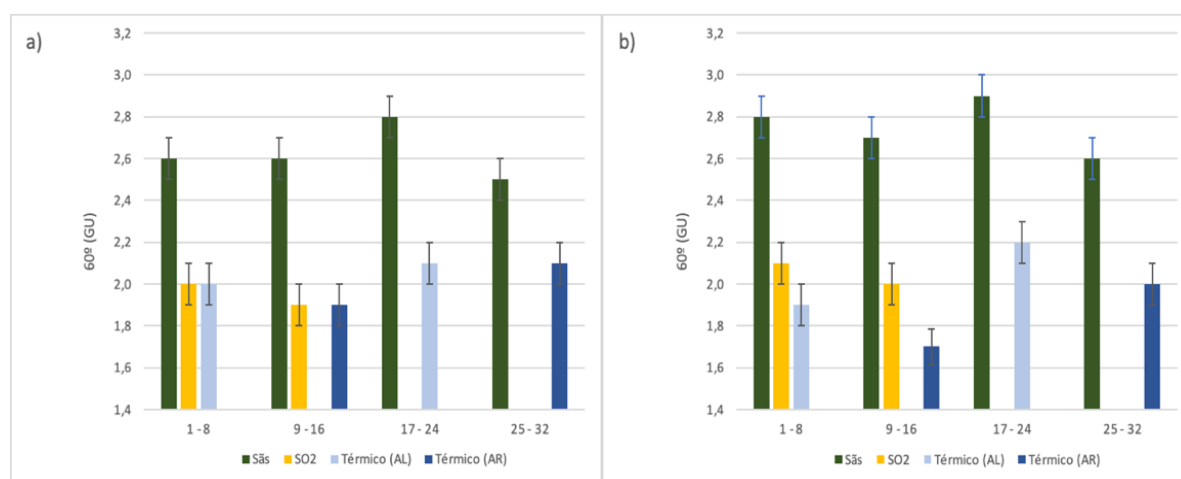


Figura 4.5 – Valor médio do brilho das amostras sãs, após exposição SO₂ e ensaio de envelhecimento térmico a) – Maroteira; b) – Encostinha.

Quando analisadas as variações de brilho das amostras unicamente sujeitas ao ensaio de envelhecimento térmico e arrefecimento lento (Figura 4.7 e Tabela 4.1) verifica-se que o brilho destas amostras sofreu uma redução de cerca de 25%, face aos valores registados inicialmente (Tabela 4.1), o que corresponde a uma diminuição de 0,7GU nas amostras da Maroteira e 0,8GU nas amostras da Encostinha. Nas amostras submetidas a arrefecimento rápido (Figura 4.6 e Tabela 4.1), a redução não foi assim tão acentuada: a redução nas amostras da Maroteira foi, em média, 17,7%, o que equivale a 0,5GU, enquanto nas amostras da Encostinha foi de 21,9%, que equivale a 0,6GU (Tabela 4.1 e Figura 4.5).

As leituras referentes ao brilho das amostras nas diferentes etapas do trabalho experimental encontram-se no Anexo I.

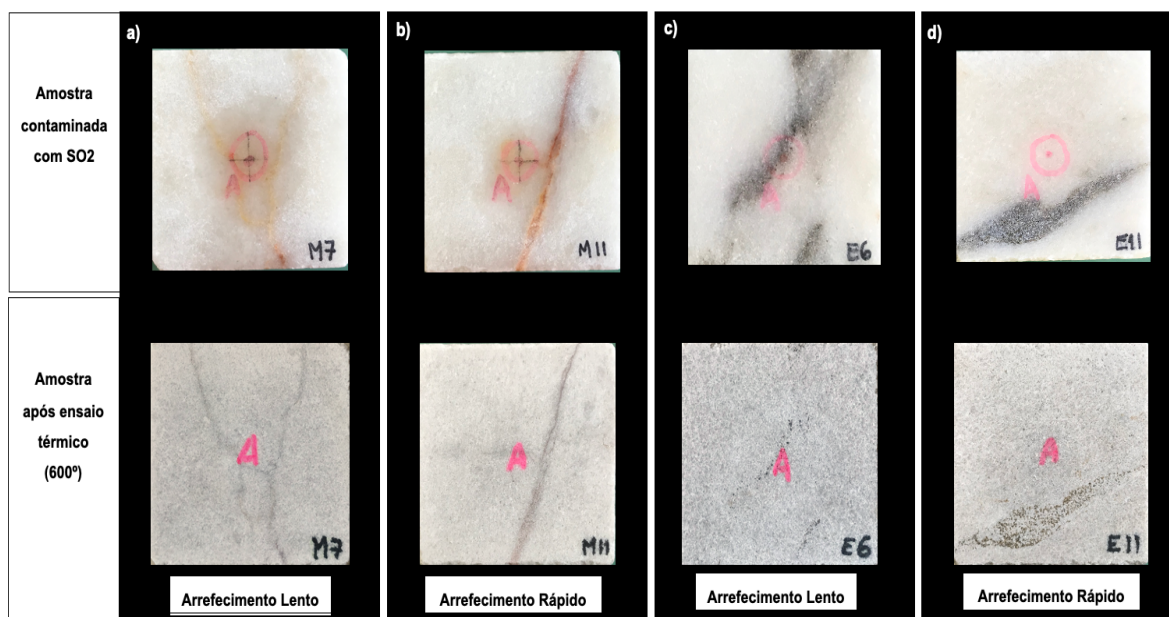


Figura 4.6 – Alteração provocada pelo ensaio de envelhecimento térmico nas amostras contaminadas com SO₂: a) Maroteira submetidas a arrefecimento lento; b) Maroteira submetidas a arrefecimento rápido; c) Encostinha submetidas a arrefecimento lento; d) Encostinha submetidas a arrefecimento rápido.

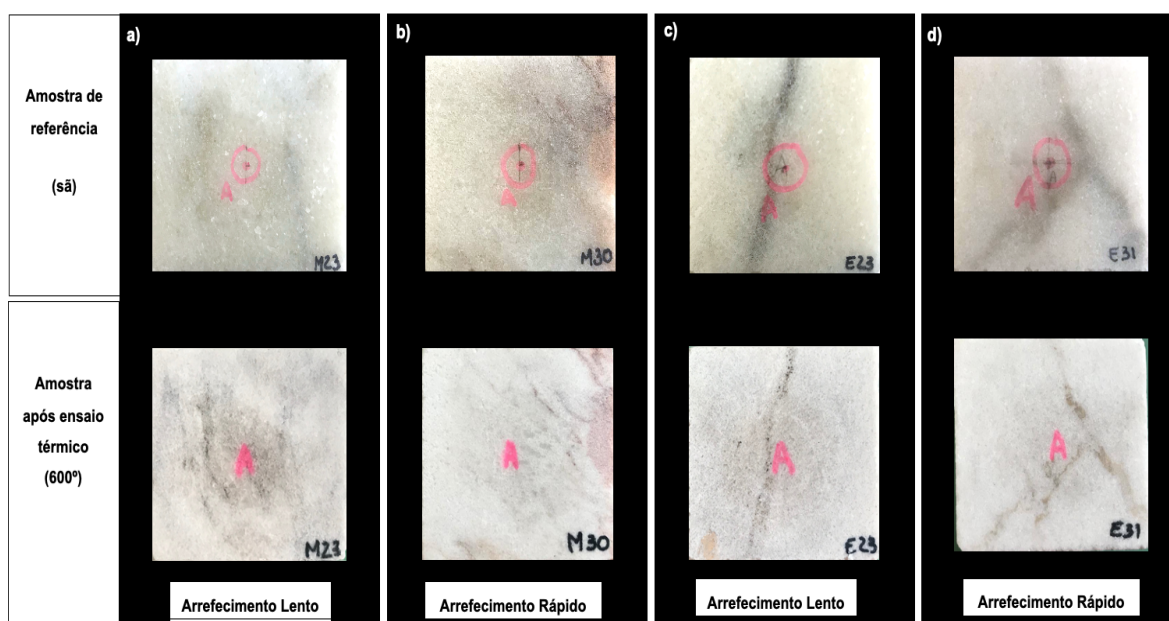


Figura 4.7 – Alteração provocada pelo o ensaio de envelhecimento térmico nas amostras de referência: a) Maroteira após arrefecimento lento; b) Maroteira submetidas a arrefecimento rápido; c) Encostinha submetidas a arrefecimento lento; d) Encostinha submetidas a arrefecimento rápido.

No que se refere às coordenadas cromáticas no espaço CIELAB das amostras de referência verifica-se que, para ambas as variedades de mármore, os valores de luminosidade (L*) são elevados, enquanto os valores das outras coordenadas cromáticas a* e b* são praticamente nulos (Tabela 4.1). Estes resultados estão concordantes com a observação macroscópica efetuada, isto é, a sua cor esbranquiçada, com ligeira variação de tonalidade nas zonas venadas, o que justifica valores ligeiramente inferiores e superiores a 0 na componente a* e b*, respetivamente (ligeira tonalidade verde e amarela).

A variação média de cor total (ΔE_{ab}^*) registada após o ensaio de exposição contínua a SO_2 foi próxima de 5 unidades (Tabela 4.1) e portanto visíveis à vista desarmada de acordo com os critérios estabelecidos por autores como Mokrzycki and Tatol [50]. Relembre-se que as variações de cor foram calculadas por diferença entre os valores obtidos após exposição a SO_2 e os valores de referência (“amostras sãs”). Esta variação de cor total foi maioritariamente justificada, para ambos os mármore, pela redução da luminosidade (Figura 4.8 e Figura 4.9). Todavia a variação de cor nas amostras, tanto nas amostras da Maroteira como da Encostinha, não foi uniforme. Nas Figura 4.8 e Figura 4.9 é possível identificar dois grupos com variações distintas: (i) as amostras tiveram uma variação muito superior a 5 unidades CIELAB (M1-6, E1-6); (ii) e as que tiveram uma variação inferior a 2 unidades CIELAB (M9-12, E12-16).

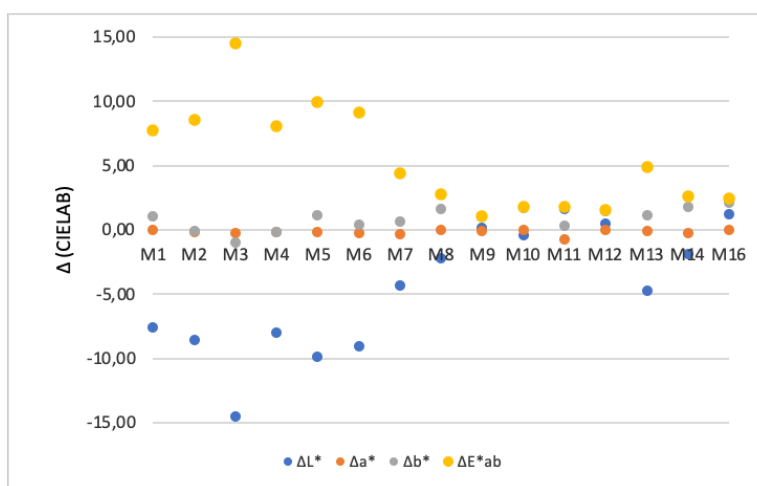


Figura 4.8 - Gráfico de dispersão dos valores obtidos para ΔE_{ab}^* , ΔL^* , Δa^* e Δb^* das amostras da Maroteira (1-16) após ensaio de contaminação com SO_2 .

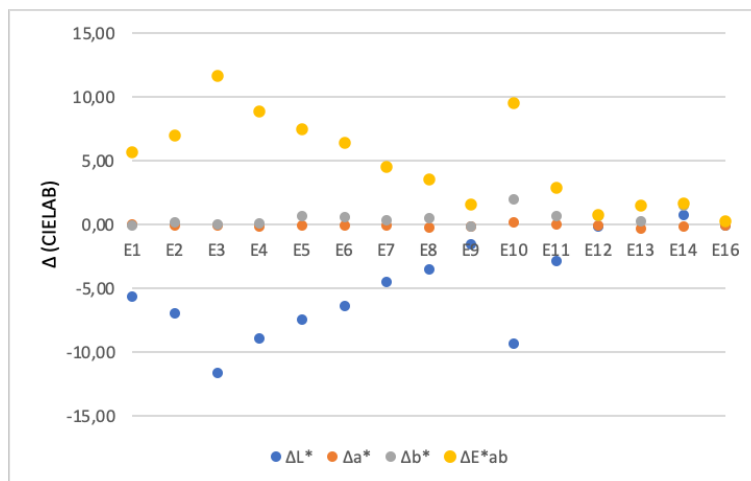


Figura 4.9 - Gráfico de dispersão dos valores obtidos para ΔE^* , ΔL^* , Δa^* e Δb^* das amostras da Encostinha (1-16) após ensaio de contaminação com SO_2 .

Após o ensaio de envelhecimento térmico das amostras contaminadas com SO_2 foi registada uma variação de cor total (ΔE_{ab}^*) superior a 10 unidades CIELAB, devido a uma variação positiva das coordenadas cromáticas (Tabela 4.1). Na coordenada L^* observou-se um aumento de 15% em todas

as amostras, com exceção das amostras da Encostinha com arrefecimento rápido em que a variação foi 9% (Figura 4.10). Uma das variações mais saliente foi na coordenada a^* . Apesar da variação não ter sido superior a 2%, os valores medidos migraram para o lado positivo do eixo (Figura 4.11 e Figura 4.12). Esta variação representa a perda da tonalidade verde nas amostras e aumento na tonalidade vermelha. As amostras também ganharam uma tonalidade ainda mais amarelada, uma vez que foi registado um ligeiro aumento no eixo b^* , especialmente nas amostras submetidas arrefecimento rápido.

Após o ensaio de envelhecimento térmico das amostras de referência, verificou-se que o tipo de arrefecimento a que foram sujeitas não foi responsável por variações significativas de cor nas duas variedades de mármore (Tabela 4.1 e Figura 4.10). No entanto, em termos globais, o aquecimento e arrefecimento destas amostras de mármore foi responsável por variações de cor perceptíveis à vista desarmada ($\Delta E_{ab}^* > 5$). A variação de cor total no mármore da Encostinha foi quase o dobro do registado nas amostras da Maroteira (Tabela 4.1). Os valores obtidos em ΔE_{ab}^* , são sobretudo o resultado da redução registada na luminosidade das amostras: 5 a 7 unidades CIELAB, nas amostras da Maroteira e 8 a 17 unidades CIELAB, nas amostras da Encostinha. Na coordenada a^* (Figura 4.11 e Figura 4.12) ocorreu uma migração dos valores para o lado positivo do eixo em todas as amostras, que corresponde ao aumento da tonalidade vermelha, e na coordenada b^* foi calculada uma variação entre 1 e 3 unidades CIELAB, que corresponde ao intensificar da tonalidade amarela.

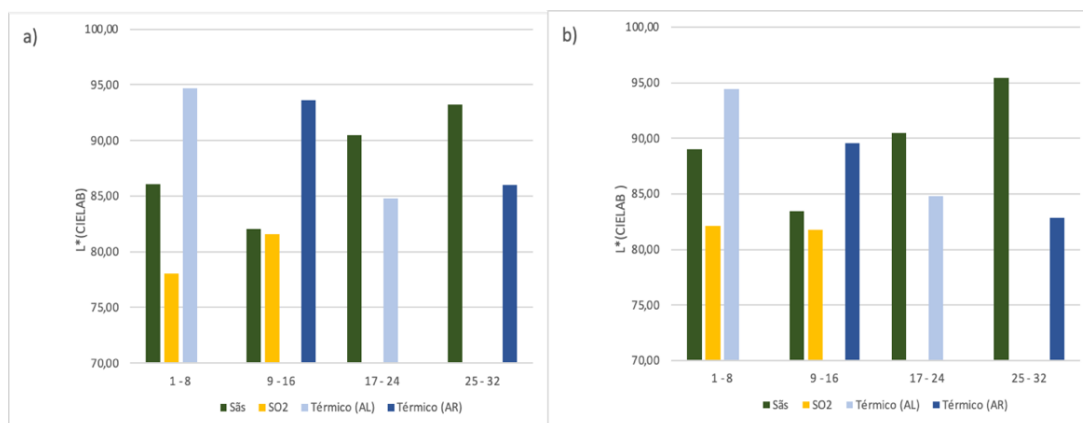


Figura 4.10 – Valor médio da coordenada L^* das amostras sãs, após exposição SO_2 e ensaio de envelhecimento térmico: a)- Amostras da Maroteira; b)- Amostras da Encostinha.

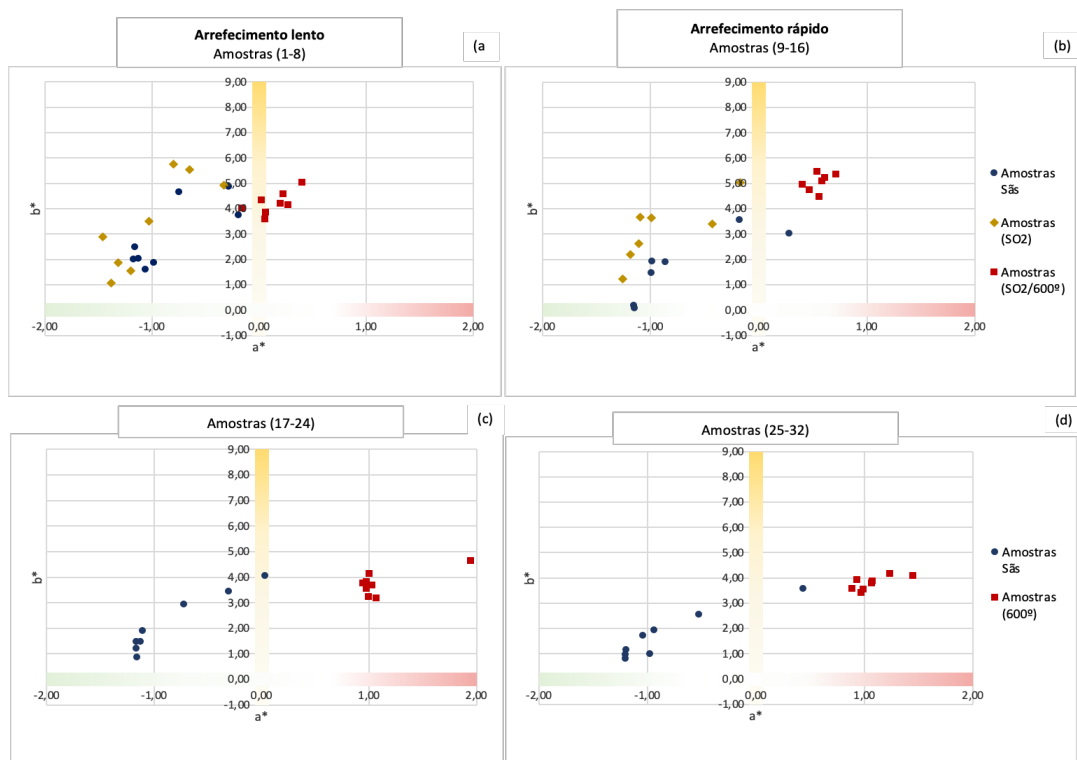


Figura 4.11 - Gráfico de dispersão 2D, com eixos coloridos com as cores referentes aos eixos a^* e b^* do sistema de coordenadas CIELAB, e os pontos obtidos nas amostra da Maroteira; (a) Amostras 1-8; (b) Amostras 9-16; (c) Amostras 17 – 24; (d) Amostras 25 – 32.

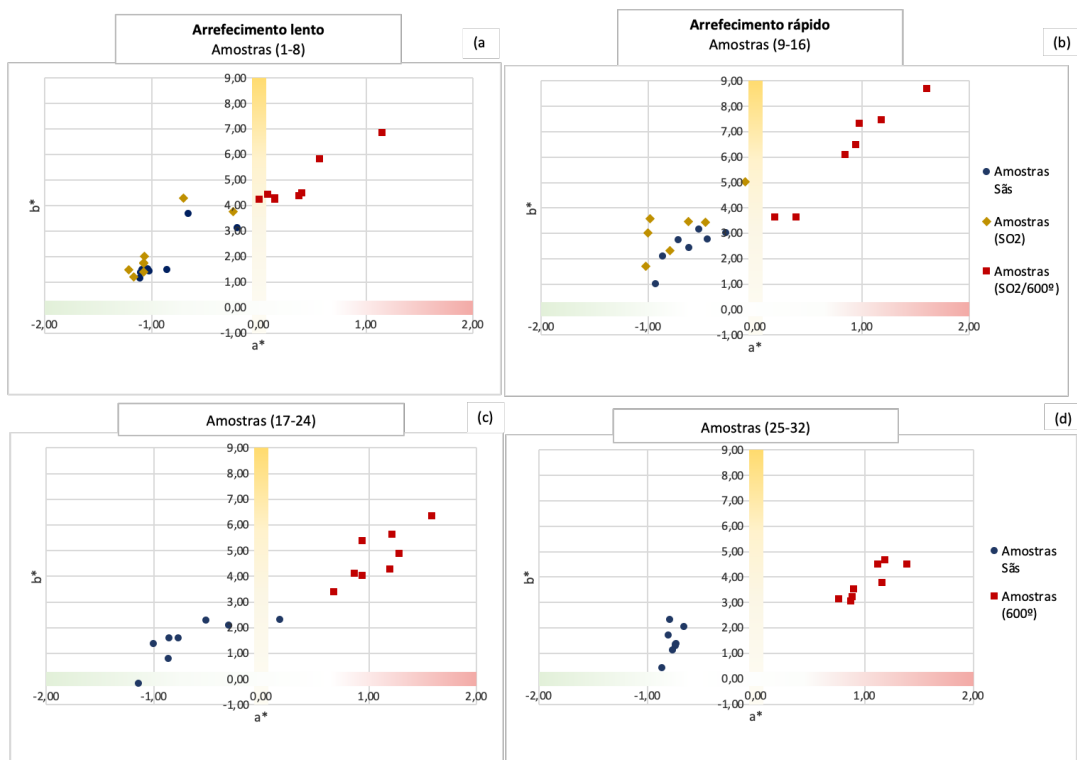


Figura 4.12 - Gráfico de dispersão 2D, com eixos coloridos com as cores referentes aos eixos a^* e b^* do sistema de coordenadas CIELAB, e os pontos obtidos nas amostra da Encostinha; (a) Amostras 1-8; (b) Amostras 9-16; (c) Amostras 17 – 24; (d) Amostras 25 – 32.

4.3. Propriedades Petrofísicas

4.3.1. Densidade aparente, porosidade aberta e coeficiente de absorção de água por capilaridade

Apresentam-se Tabela 4.2 os resultados relativos à caracterização da densidade aparente, porosidade aberta e coeficiente de absorção de água por capilaridade para ambas as variedades de mármore nas diferentes fases de ensaio: caracterização inicial (valores de referência), após o ensaio de exposição contínua a SO₂ e após ensaio de envelhecimento térmico (arrefecimento lento e arrefecimento rápido).

A partir da Tabela 4.2 é possível verificar que ambas as variedades de mármore apresentam valores similares em termos de densidade aparente, ainda que o mármore da Encostinha tenha valores ligeiramente superiores. Após o ensaio de exposição contínua a SO₂ não foram observadas alterações significativas na densidade aparente, das amostras da Maroteira e Encostinha. No entanto o ensaio de envelhecimento térmico provocou uma ligeira redução da densidade aparente das duas variedades de mármore, mais acentuada nas amostras submetidas a arrefecimento rápido. De facto registou-se uma redução média de 0,7% e 1,8% nas amostras da Maroteira submetidas a arrefecimento lento e rápido, respetivamente, enquanto nas amostras da Encostinha a redução foi 1,8% nas amostras da submetidas a arrefecimento lento, e 3,3% nas amostras submetidas a arrefecimento rápido. Após esta ligeira redução verificou-se que a densidade aparente da maioria das amostras da Maroteira e Encostinha é inferior a 2700kg/m³ (Tabela 4.2). Nas amostras submetidas unicamente a envelhecimento térmico observou-se uma redução da densidade aparente, correspondente a 2,5% nas duas variedades de mármore, exceto nas amostras da Maroteira submetidas a arrefecimento lento, que foi 1,4%.

Os resultados referentes à porosidade aberta e o coeficiente de absorção de água por capilaridade das duas variedades de mármore é muito reduzido, inferior a 0,40% e 0,90 g/m².s^{0,5}, respetivamente (Tabela 4.2). Como é possível observar na Figura 4.13 e Tabela 4.2 a porosidade aberta e coeficiente de absorção de água por capilaridade das duas variedades de amostras é muito semelhante. Após exposição contínua a um ambiente rico em SO₂ verificou-se uma ligeira redução (cerca de 18%) nos valores da porosidade aberta para ambas as variedades de mármore (Tabela 4.2). Contudo, no coeficiente de absorção de água por capilaridade observou-se um ligeiro aumento, cerca de 18% na Maroteira e 13% na Encostinha (Figura 4.14 e Figura 4.15). Apesar destas ligeiras alterações, os resultados da porosidade aberta e coeficiente de absorção de água por capilaridade das duas variedades de mármore são semelhantes.

Tabela 4.2 - Resultados da densidade aparente, porosidade aberta e coeficiente de absorção de água por capilaridade das amostras da Maroteira e Encostinha: valores de referências, após o ensaio de exposição contínua a SO₂ e após ensaio de envelhecimento térmico (arrefecimento lento e arrefecimento rápido).

	Maroteira				Encostinha				
	Média	Desvio-Padrão	Mínimo	Máximo	Média	Desvio-Padrão	Mínimo	Máximo	
Amostras de referência (1-32)	ρ (kg/m ³)	2685,12	32,20	2631,35	2741,09	2728,37	54,10	2629,69	2841,22
	po (%)	0,24	0,07	0,09	0,35	0,24	0,06	0,14	0,34
	C (g/m ² .s ^{0,5})	0,46	0,15	0,22	0,90	0,49	0,15	0,20	0,77
Amostras após SO ₂ (1-16)	ρ (kg/m ³)	2763,94	71,24	2641,92	2881,30	2732,55	55,37	2643,91	2841,48
	po (%)	0,15	0,03	0,10	0,23	0,15	0,02	0,12	0,20
	C (g/m ² .s ^{0,5})	0,38	0,08	0,29	0,52	0,32	0,03	0,26	0,37
Amostras SO ₂ após térmico AL (1-8)	ρ (kg/m ³)	2667,87	33,45	2619,64	2720,95	2671,71	31,70	2619,45	2707,20
	po (%)	2,66	0,21	2,43	2,98	2,46	0,14	2,20	2,63
	C (g/m ² .s ^{0,5})	81,66	33,66	48,60	153,44	54,84	10,64	35,99	67,22
Amostras SO ₂ após térmico AR (9-16)	ρ (kg/m ³)	2635,68	19,05	2602,49	2658,75	2643,65	32,30	2587,97	2682,81
	po (%)	3,20	0,22	2,90	3,53	3,03	0,11	2,90	3,19
	C (g/m ² .s ^{0,5})	117,05	43,95	68,71	187,50	96,60	21,54	71,41	128,43
Amostras de referência após térmico AL (17-24)	ρ (kg/m ³)	2637,35	43,95	2548,65	2682,94	2643,35	62,45	2555,66	2746,94
	po (%)	2,60	0,17	2,33	2,77	2,49	0,12	2,36	2,70
	C (g/m ² .s ^{0,5})	93,79	29,48	47,41	120,30	66,16	14,76	51,68	94,87
Amostras de referência após térmico AR (25-32)	ρ (kg/m ³)	2707,07	63,39	2654,58	2740,93	2653,97	43,32	2606,68	2730,55
	po (%)	3,10	0,21	2,79	3,33	2,93	0,22	2,56	3,17
	C (g/m ² .s ^{0,5})	123,13	47,86	74,82	210,74	89,97	19,94	67,19	124,18

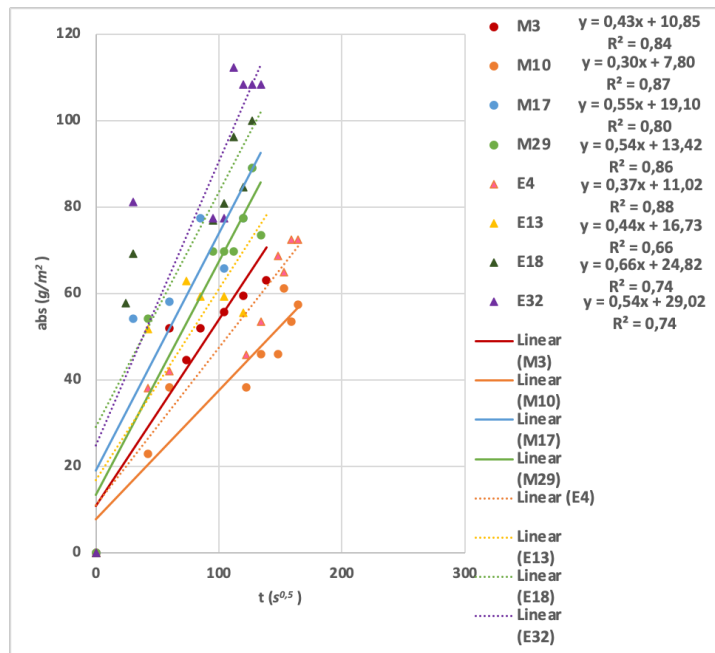


Figura 4.13 – Exemplos da cinética de absorção de água por capilaridade de amostras representativas do mármore da: a) Maroteira - linha contínua; e b) Encostinha – linha picotada.

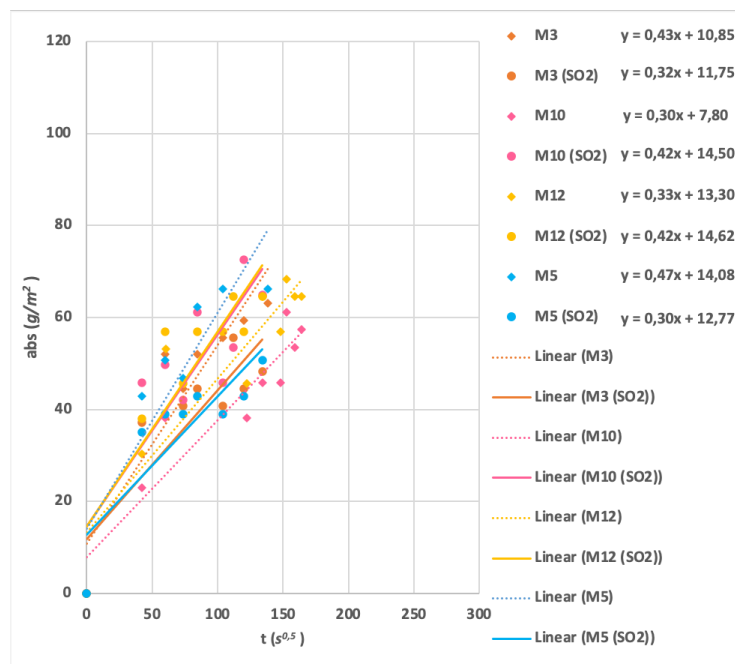


Figura 4.14 – Exemplos da cinética de absorção de água por capilaridade de amostras representativas do mármore da Maroteira: a) de referência (linha picotada); b) contaminadas com SO₂ (linha contínua).

Através da Figura 4.16 e Figura 4.17, obtidas no SEM foi possível observar que os mármore da Maroteira e Encostinha, respectivamente, não apresentam subprodutos resultantes da reação entre o SO₂ e a calcite. Na Figura 4.16 e Figura 4.17 também foi possível verificar que ambas as variedades de mármore apresentam poucos vazios e fissuras, o que está de acordo com os resultados apresentados na Tabela 4.2.

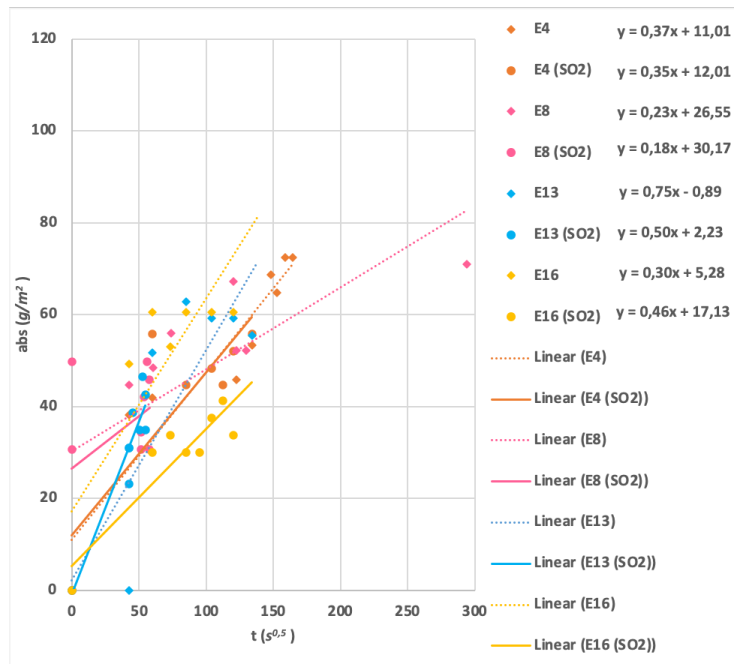


Figura 4.15 - Exemplos de cinética de absorção de água por capilaridade de amostras representativas do mármore da Encostinha: a) de referência (linha picotada); b) contaminadas com SO₂ (linha contínua).

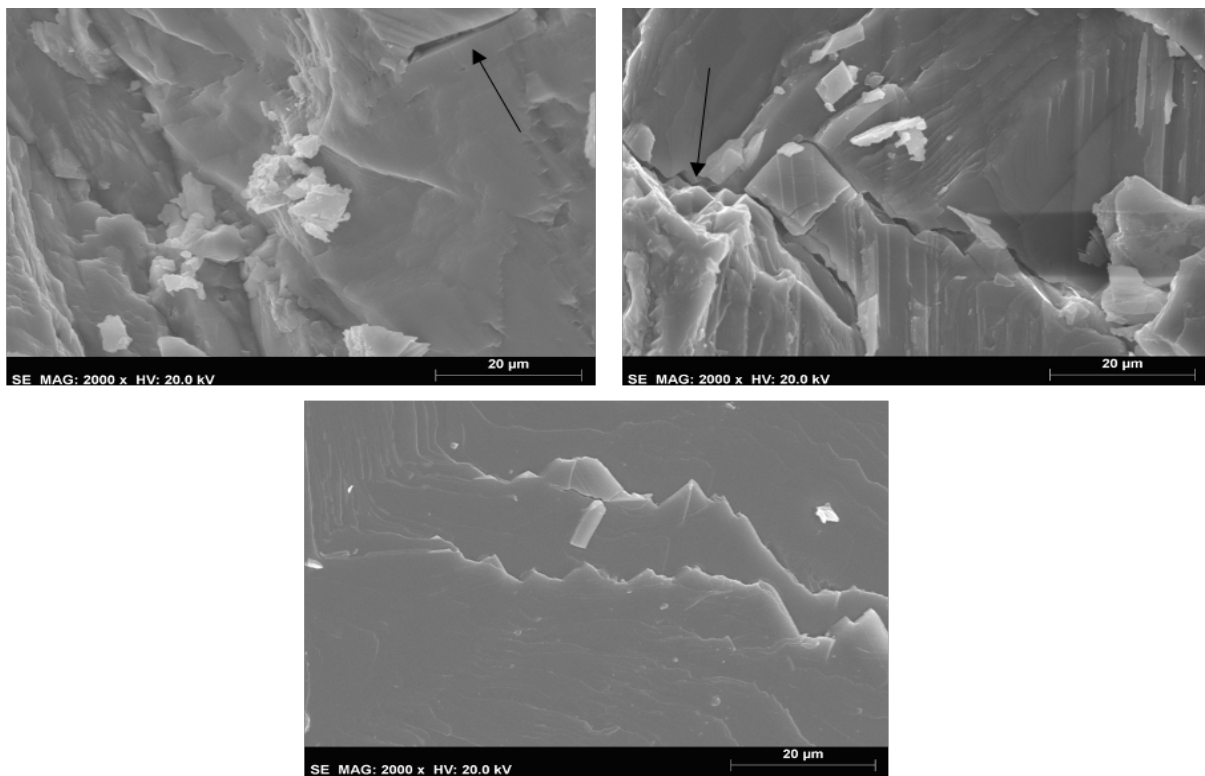


Figura 4.16 – Imagens SEM da amostra 15 da Maroteira após o ensaio de exposição contínua com SO₂ (setas indicam fissuras e vazios encontrados).

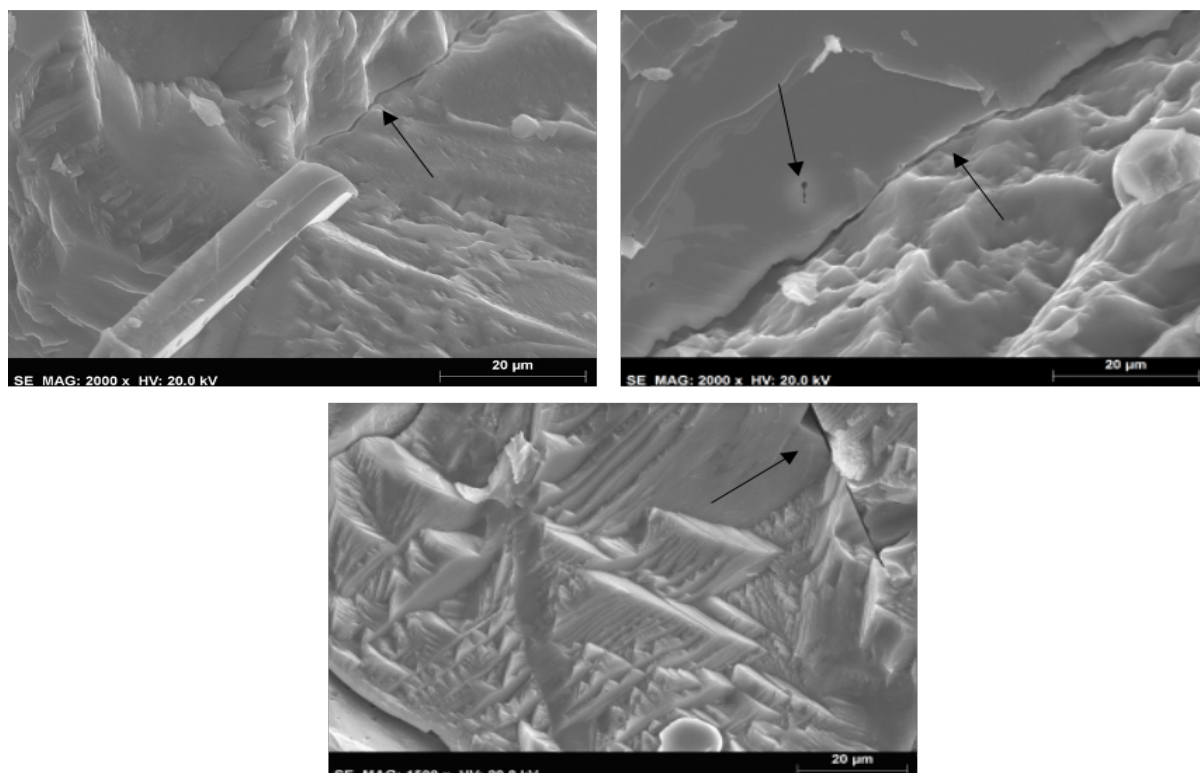


Figura 4.17 - Imagens SEM da amostra 15 da Encostinha após o ensaio de exposição contínua com SO_2 (setas indicam fissuras e vazios encontrados).

Após o ensaio de envelhecimento térmico das amostras contaminadas com SO_2 (Tabela 4.2) foi observado um aumento muito notório na porosidade aberta e coeficiente de absorção de água por capilaridade. Os resultados da porosidade aberta registados são: 13 vezes superiores nas amostras da Maroteira AL; 21 vezes superiores nas amostras da Maroteira AR; 17 vezes superiores nas amostras da Encostinha AL; e 12 vezes superiores nas amostras da Encostinha AR, comparativamente com as amostras contaminadas com SO_2 (Tabela 4.2). No coeficiente de absorção de água por capilaridade o aumento foi superior (Tabela 4.2). O coeficiente de absorção de água por capilaridade registado, comparativamente com as amostras contaminadas com SO_2 (Figura 4.18 e Figura 4.19), é: i) cerca de 235 vezes superior nas amostras da Maroteira AL; ii) cerca de 165 vezes superior nas amostras da Encostinha AL; iii) cerca de 296 vezes superior nas amostras da Maroteira AR; e iv) cerca de 310 vezes superior nas amostras AR.

A partir dos resultados registados na Tabela 4.2 é possível perceber que o tipo de arrefecimento influenciou o aumento da porosidade aberta e coeficiente de absorção de água por capilaridade, das duas variedades de mármore. Os resultados referentes à porosidade aberta das amostras da Maroteira e Encostinha são semelhantes. No entanto os resultados referentes ao arrefecimento rápido são superiores. No coeficiente de absorção de água por capilaridade verificou-se que as amostras da Maroteira apresentam resultados superiores, comparativamente aos resultados observados na Encostinha. Neste parâmetro também se verificou que o arrefecimento rápido provocou um aumento mais acentuado do que o arrefecimento lento.

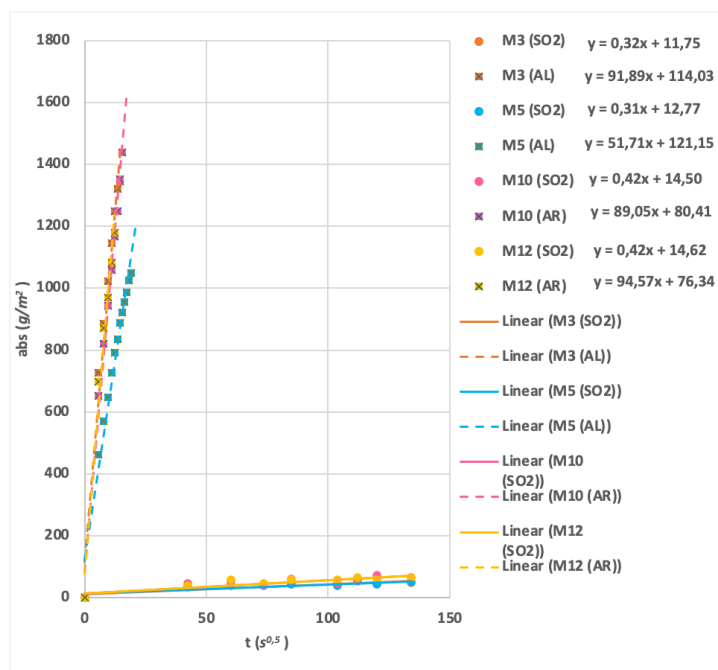


Figura 4.18 - Exemplos de cinética de absorção de água por capilaridade de amostras representativas do mármore da Maroteira: a) contaminadas com SO₂ (linha contínua); b) após envelhecimento térmico (linha tracejada).

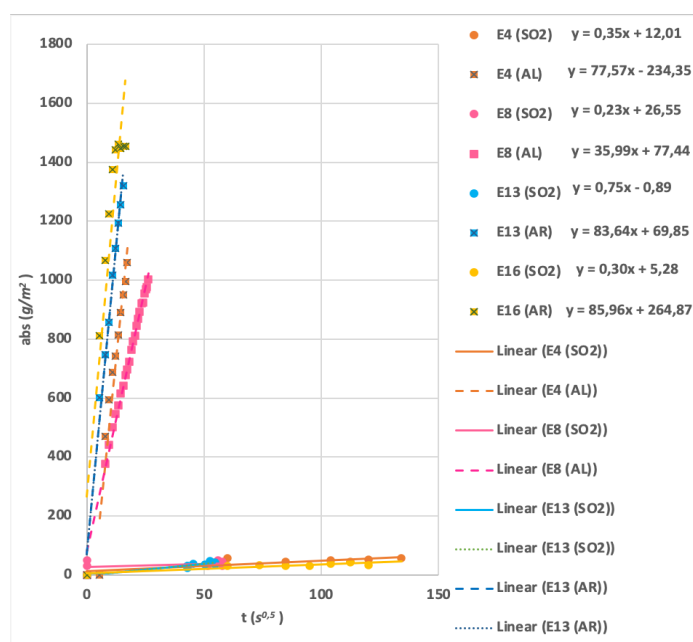


Figura 4.19 - Exemplos de cinética de absorção de água por capilaridade de amostras representativas do mármore da Encostinha: a) contaminadas com SO₂ (linha contínua); b) após envelhecimento térmico (linha tracejada).

No que se refere às amostras de referência de ambas as variedades de mármore, após a realização do ensaio de envelhecimento térmico (Tabela 4.2) verificou-se um aumento acentuado da porosidade aberta (cerca de 10 vezes). O aumento observado no coeficiente de absorção de água por capilaridade foi muito superior (Figura 4.20 e Figura 4.21): nas amostras da Maroteira os resultados obtidos no arrefecimento lento são 171 vezes e no arrefecimento rápido 229 vezes

superior, no entanto nas amostras da Encostinha os resultados foram cerca de 1,5 vezes superiores, comparativamente aos da Maroteira.

De acordo com a Tabela 4.2 verifica-se que na porosidade aberta das duas variedades de mármore é semelhante, e que as amostras submetidas a arrefecimento rápido apresentam resultados superiores. No coeficiente de absorção de água por capilaridade também se verificou que os resultados referentes ao arrefecimento rápido são superiores. No entanto, neste caso as duas variedades de mármore não apresentam resultados semelhantes.

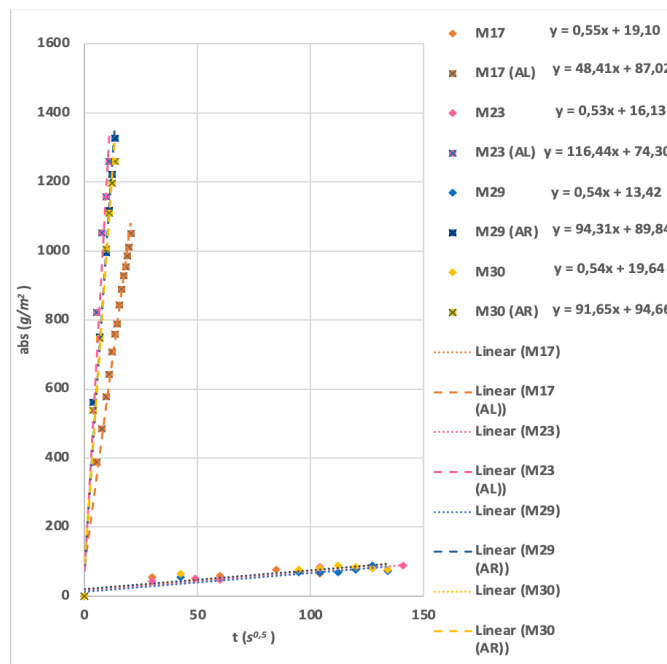


Figura 4.20 - Exemplos de cinética de absorção de água por capilaridade de amostras representativas do mármore da Maroteira: a) de referência (linha picotada); b) após envelhecimento térmico (linha tracejada).

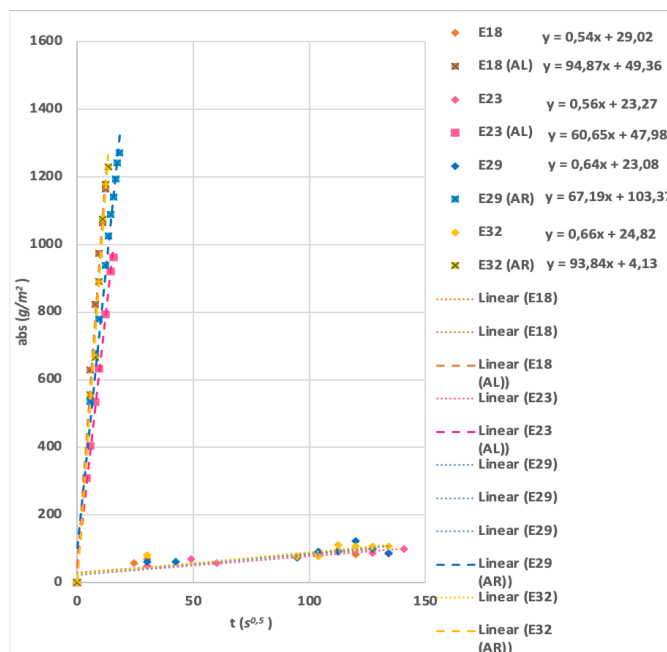


Figura 4.21 - Exemplos de cinética de absorção de água por capilaridade de amostras representativas do mármore da Encostinha: a) de referência (linha picotada); b) após envelhecimento térmico (linha tracejada).

A Figura 4.22 e Figura 4.23 ilustram a variação da porosidade aberta e coeficiente de capilaridade, respetivamente, entre cada ensaio de envelhecimento. Na porosidade aberta (Figura 4.22) é possível observar que o tipo de arrefecimento provocou um aumento ligeiramente superior, que foi mais acentuado nas amostras previamente expostas a SO₂. No coeficiente de absorção de água por capilaridade (Figura 4.23), o arrefecimento rápido provocou um aumento superior, em relação à variação observada nas amostras submetidas a arrefecimento lento.

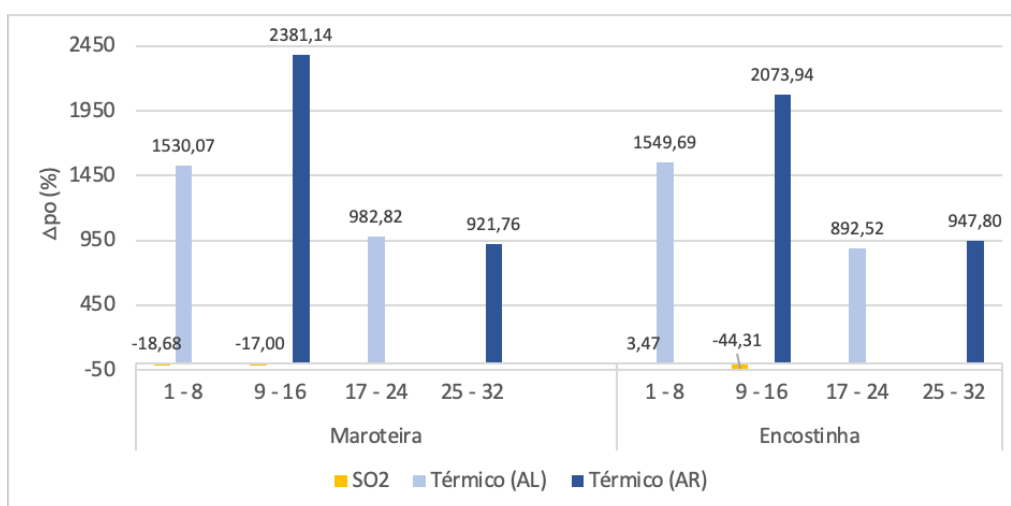


Figura 4.22 - Variação média da porosidade aberta das amostras da Maroteira e Encostinha após os ensaios de envelhecimento.

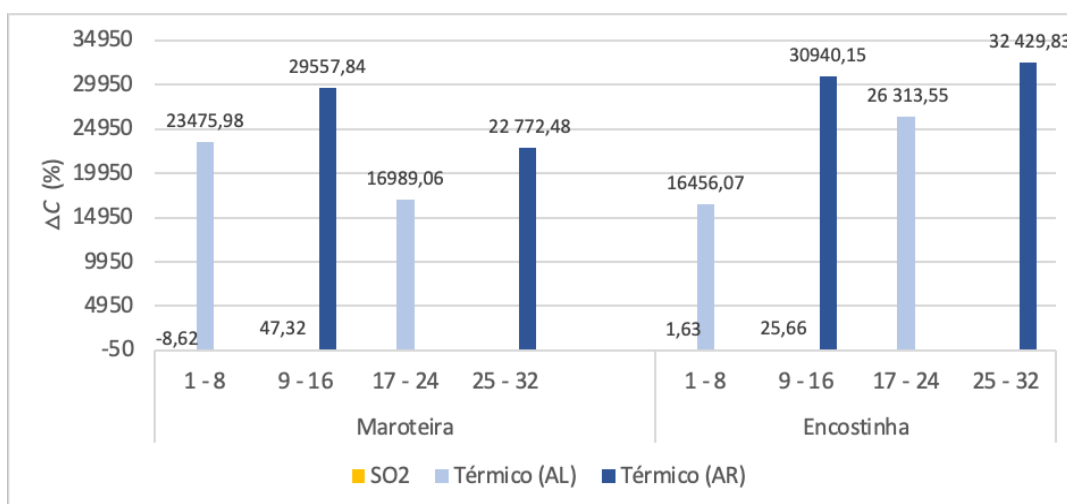


Figura 4.23 - Variação média do coeficiente de capilaridade das amostras da Maroteira e Encostinha após os ensaios de envelhecimento.

Nos Anexos II, III e IV encontra-se informação detalhada sobre os valores medidos para o cálculo da densidade aparente, porosidade aberta e coeficiente de absorção de água por capilaridade das amostras, respetivamente.

4.3.2. Velocidade de propagação das ondas e parâmetros elásticos

Na Tabela 4.3 apresentam-se os valores médios, máximo, mínimo e desvio-padrão da velocidade das ondas P e S, V_p/V_s , parâmetros elásticos e índices de anisotropia das amostras de referência, amostras após exposição a SO_2 , e amostras com e sem exposição a SO_2 após o ensaio de envelhecimento térmico (com arrefecimento lento e rápido). No Anexo VI encontram-se os tempos de percurso das ondas elásticas para as diferentes situações de ensaio.

A partir da Tabela 4.3, da Figura 4.24 e da Figura 4.25 é possível verificar que, nas amostras de referência, os valores da velocidade das ondas P não diferem muito nas duas variedades de mármore. O valor médio da velocidade das ondas P é 4577m/s nas amostras da Maroteira e 4452m/s nas amostras da Encostinha.

Após a exposição contínua a SO_2 (Tabela 4.3) verificou-se nas amostras da Maroteira uma ligeira diminuição do valor médio de V_p enquanto nas amostras da Encostinha se observou um ligeiro aumento. Contudo, atendendo ao desvio-padrão e ao número de amostras contabilizadas em cada fase, as variações observadas são negligenciáveis. Também se observou um aumento no erro da velocidade das ondas P, como é possível verificar na Figura 4.24 e Figura 4.25.

A exposição das amostras contaminadas com SO_2 à temperatura de 600°C seguida de um arrefecimento lento causou uma acentuada diminuição na velocidade das ondas P (Figura 4.24 e Figura 4.25) nas duas variedades de mármore sendo, contudo, mais acentuada nas amostras da Maroteira (Tabela 4.3). Nestas amostras, a redução foi de 78% enquanto nas amostras da Encostinha foi de 71%. Nas amostras sujeitas a arrefecimento rápido, a diminuição nos valores de V_p foi de 81% e 76% nas amostras da Maroteira e Encostinha, respetivamente. Comportamento idêntico é possível observar nas amostras de referência aquecidas a 600°C com arrefecimento lento e rápido (Tabela 4.3). Nas amostras sujeitas a arrefecimento lento, a diminuição de V_p foi 78% nas amostras da Maroteira e 73% nas amostras da Encostinha enquanto nas amostras submetidas a arrefecimento rápido a diminuição foi 80% nas amostras da Maroteira e 75% nas amostras da Encostinha.

Em contraste com a diminuição da velocidade das ondas P, foi observado um aumento acentuado nos índices de anisotropia das amostras. Nas amostras da Encostinha observou-se uma variação muito superior em comparação com as da Maroteira. Porém, em termos numéricos, é possível observar na Tabela 4.3 que as amostras da Maroteira apresentam uma anisotropia maior superior. As amostras da Maroteira apresentam uma d_m muito inferior a d_M , enquanto nas amostras da Encostinha os resultados de d_m e d_M são muito semelhantes.

Tabela 4.3 - Resultados de $V_p, V_s, V_p/V_s, \mu, K, E, \nu, dm$ e dM das amostras da Maroteira e Encostinha de referências e após o ensaio de exposição contínua a SO_2 e ensaio de envelhecimento térmico (arrefecimento lento e arrefecimento rápido).

	Maroteira				Encostinha				
	Média	Desvio-Padrão	Mínimo	Máximo	Média	Desvio-Padrão	Mínimo	Máximo	
Amostras de referência (1-32)	V_p (m/s)	4577,45	282,49	3876,88	5099,20	4452,04	230,50	3897,81	4888,36
	V_s (m/s)	2695,34	132,69	2245,31	2980,29	2680,15	114,18	2186,89	2882,02
	V_p/V_s	1,70	0,07	1,53	1,90	1,66	0,05	1,50	1,82
	ν	0,23	0,04	0,12	0,31	0,21	0,03	0,10	0,28
	$\mu 10^{10}$ (Pa)	1,98	0,19	1,39	2,41	1,96	0,17	1,33	2,25
	$K 10^{10}$ (Pa)	3,07	0,53	1,85	4,24	2,80	0,41	1,81	3,89
	$E 10^{10}$ (Pa)	4,86	0,46	3,48	5,97	4,75	0,43	3,41	5,48
	dm (%)	3,32	2,50	0,12	12,02	3,50	2,72	0,08	9,82
	dM (%)	7,70	3,92	2,20	15,43	4,10	2,96	0,32	11,09
Amostras após o SO_2 (1-16)	V_p (m/s)	4489,46	289,90	3641,15	5015,56	4502,67	258,82	3791,79	4979,96
	V_s (m/s)	2703,47	83,80	2503,62	2848,34	2723,92	78,21	2521,68	2859,73
	V_p/V_s	1,66	0,08	1,45	1,83	1,65	0,06	1,48	1,74
	ν	0,21	0,05	0,05	0,29	0,21	0,04	0,08	0,25
	$\mu 10^{10}$ (Pa)	1,99	0,12	1,70	2,17	2,01	0,12	1,71	2,23
	$K 10^{10}$ (Pa)	2,85	0,60	1,33	4,13	2,83	0,49	1,56	3,75
	$E 10^{10}$ (Pa)	4,81	0,40	3,57	5,42	4,86	0,39	3,92	5,53
	dm (%)	3,11	1,71	0,30	6,63	2,88	2,71	0,09	10,18
	dM (%)	7,46	4,39	1,69	16,09	3,46	2,47	0,57	8,02
Amostras SO_2 após térmico AL (1-8)	V_p (m/s)	965,98	294,11	417,91	1444,70	1269,92	322,21	784,58	2069,50
	V_s (m/s)	636,52	198,11	285,87	995,49	825,54	205,63	525,82	1428,45
	V_p/V_s	1,52	0,11	1,38	1,81	1,54	0,06	1,45	1,66
	ν	0,10	0,08	-0,06	0,28	0,13	0,05	0,05	0,21
	$\mu 10^{10}$ (Pa)	0,12	0,07	0,02	0,26	0,20	0,11	0,07	0,57
	$K 10^{10}$ (Pa)	0,11	0,06	0,02	0,24	0,20	0,11	0,07	0,51
	$E 10^{10}$ (Pa)	0,26	0,14	0,05	0,55	0,45	0,24	0,16	1,19
	dm (%)	6,52	5,03	1,49	16,09	23,54	10,55	4,15	33,98
	dM (%)	32,98	15,11	14,63	49,40	23,28	4,39	17,33	31,11

(continua...)

Tabela 4.3 - Resultados de $V_p, V_s, V_p/V_s, \mu, K, E, \nu, dm$ e dM das amostras da Maroteira e Encostinha de referências e após o ensaio de exposição contínua a SO_2 e ensaio de envelhecimento térmico (arrefecimento lento e arrefecimento rápido).

	Maroteira				Encostinha				
	Média	Desvio-Padrão	Mínimo	Máximo	Média	Desvio-Padrão	Mínimo	Máximo	
Amostras SO_2 após térmico AR (9-16)	V_p (m/s)	887,16	278,96	311,69	1407,12	1134,61	300,26	663,98	1695,16
	V_s (m/s)	558,99	196,94	247,58	979,02	733,45	194,15	427,23	1106,68
	V_p/V_s	1,61	0,24	1,26	2,39	1,55	0,08	1,41	1,74
	ν	0,14	0,15	-0,35	0,39	0,13	0,07	0,00	0,25
	$\mu 10^{10}$ (Pa)	0,09	0,06	0,02	0,26	0,16	0,08	0,05	0,33
	$K 10^{10}$ (Pa)	0,11	0,06	0,00	0,21	0,17	0,09	0,05	0,37
	$E 10^{10}$ (Pa)	0,21	0,14	0,02	0,54	0,35	0,18	0,11	0,75
	dm (%)	9,14	7,22	2,85	22,36	18,93	6,78	11,55	31,27
	dM (%)	23,73	17,58	4,51	50,70	21,51	5,56	14,96	29,66
Amostras de referência após térmico AL (17-24)	V_p (m/s)	1008,08	281,24	472,69	1488,55	1189,98	232,87	777,58	1661,41
	V_s (m/s)	639,25	182,35	301,73	994,26	791,00	149,54	538,21	1113,58
	V_p/V_s	1,58	0,12	1,34	1,80	1,50	0,07	1,41	1,68
	ν	0,15	0,09	-0,13	0,28	0,10	0,06	0,00	0,23
	$\mu 10^{10}$ (Pa)	0,12	0,06	0,02	0,26	0,17	0,07	0,08	0,33
	$K 10^{10}$ (Pa)	0,13	0,07	0,02	0,25	0,16	0,07	0,05	0,31
	$E 10^{10}$ (Pa)	0,27	0,14	0,06	0,57	0,37	0,15	0,16	0,71
	dm (%)	9,01	2,83	5,23	12,79	19,45	9,79	5,03	34,82
	dM (%)	32,29	17,52	2,75	48,75	19,88	5,07	11,54	25,54
Amostras de referência após térmico AR (25-32)	V_p (m/s)	908,47	289,95	406,42	1468,31	1104,12	249,74	659,80	1605,94
	V_s (m/s)	560,24	238,47	0,00	929,69	723,31	159,14	431,57	1113,26
	V_p/V_s	1,42	0,44	0,00	1,63	1,53	0,07	1,42	1,65
	ν	0,13	0,07	-0,03	0,20	0,12	0,06	0,00	0,21
	$\mu 10^{10}$ (Pa)	0,10	0,06	0,00	0,23	0,14	0,06	0,05	0,33
	$K 10^{10}$ (Pa)	0,10	0,07	0,00	0,26	0,14	0,07	0,05	0,32
	$E 10^{10}$ (Pa)	0,22	0,14	0,00	0,53	0,32	0,14	0,11	0,68
	dm (%)	15,35	15,79	1,69	49,24	21,58	9,40	7,07	38,10
	dM (%)	33,34	14,07	10,87	51,43	22,29	5,84	14,83	29,44

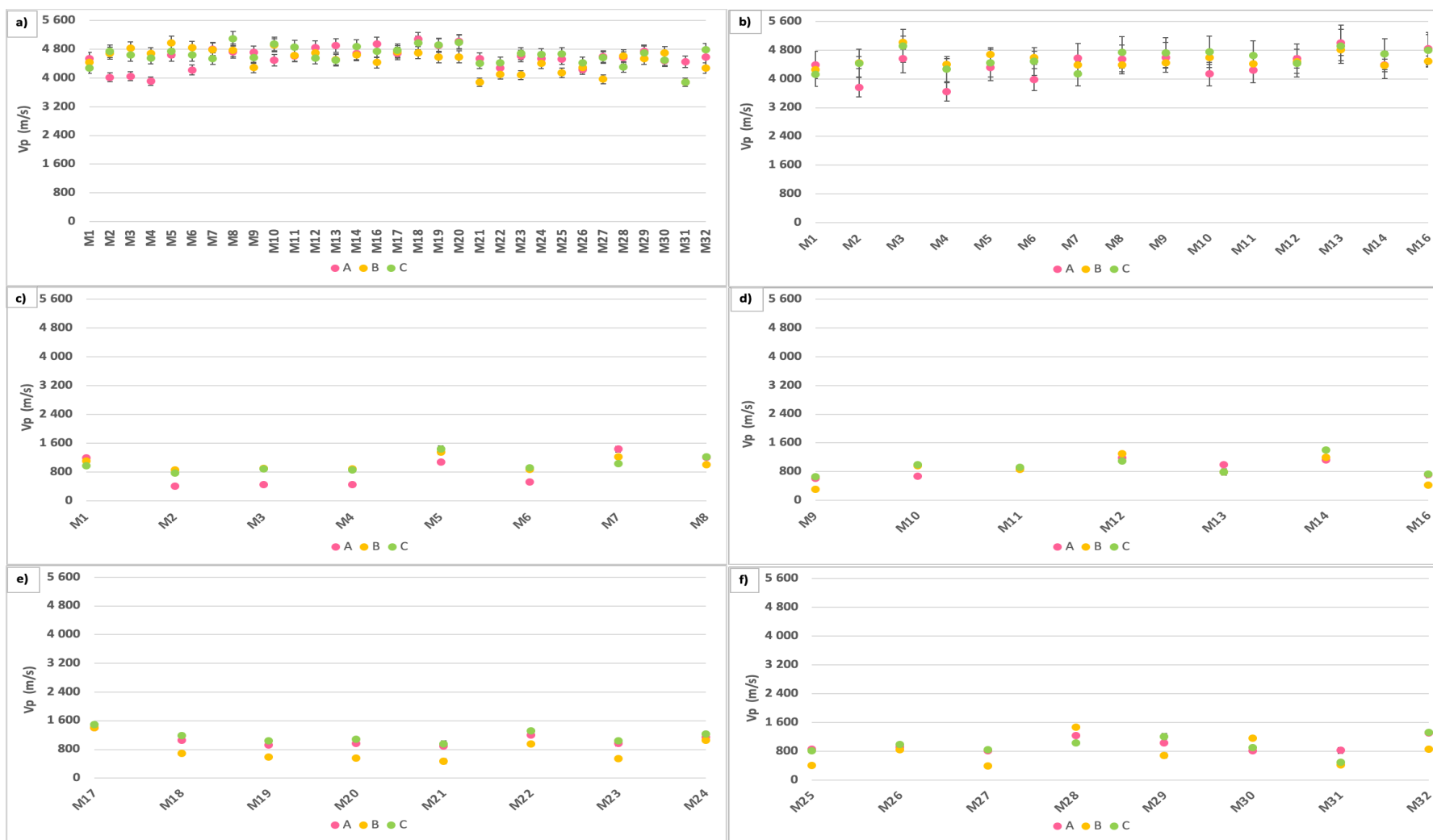


Figura 4.24 – Velocidade das ondas P nas amostras da Maroteira: a) de referência; b) após ensaio exposição a SO_2 ; c) após ensaio exposição a SO_2 e ensaio de envelhecimento térmico com arrefecimento lento; d) após ensaio exposição a SO_2 e ensaio de envelhecimento térmico com arrefecimento rápido; e) após ensaio envelhecimento térmico com arrefecimento lento; e) após ensaio envelhecimento térmico com arrefecimento rápido.

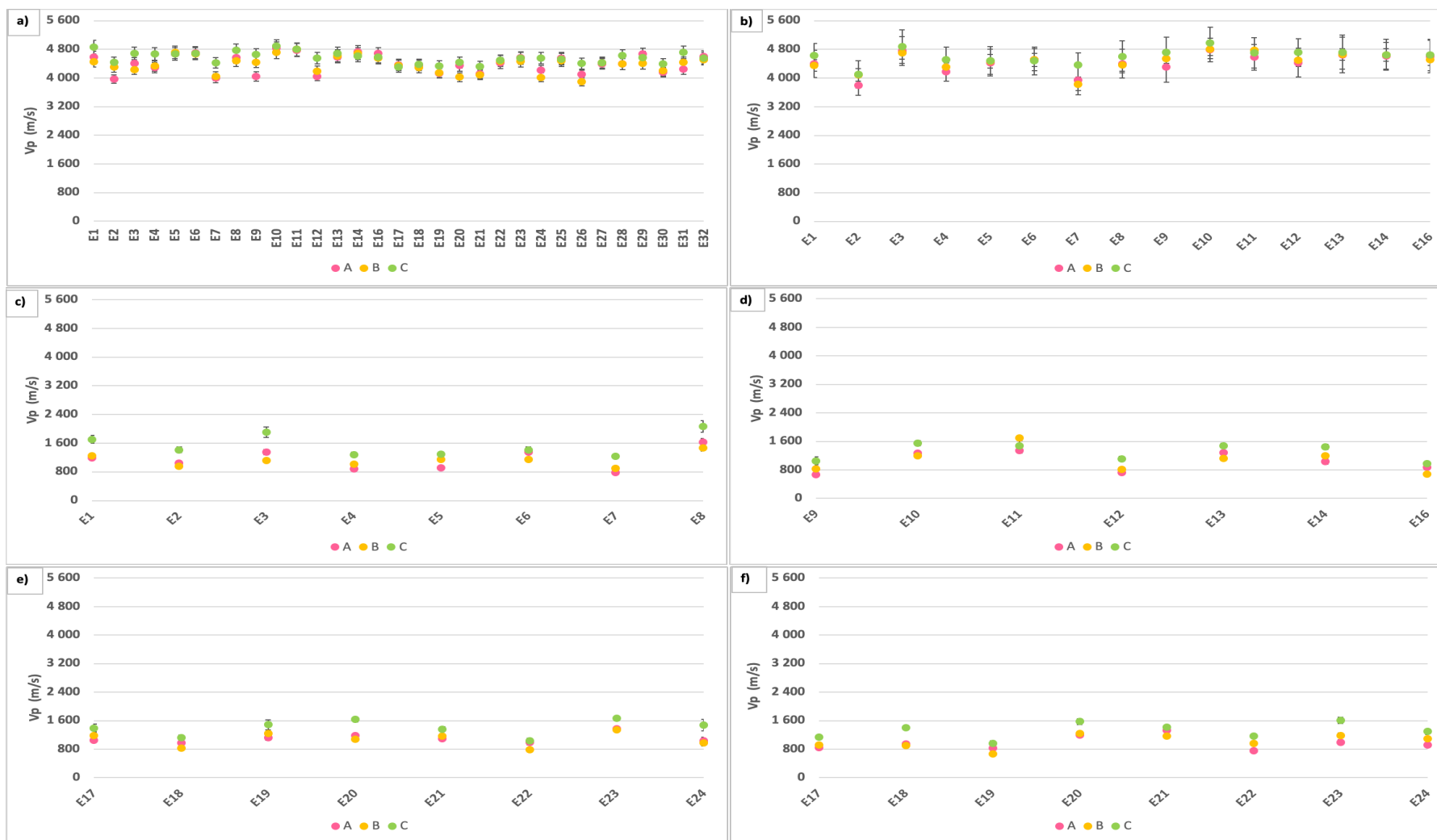


Figura 4.25 – Velocidade das ondas P nas amostras da Encostinha: a) de referência; b) após ensaio exposição a SO_2 ; c) após ensaio exposição a SO_2 e ensaio de envelhecimento térmico com arrefecimento lento; d) após ensaio exposição a SO_2 e ensaio de envelhecimento térmico com arrefecimento rápido; e) após ensaio envelhecimento térmico com arrefecimento lento; e) após ensaio envelhecimento térmico com arrefecimento rápido.

O comportamento da velocidade das ondas S foi idêntico ao verificado nas ondas P para as diferentes condições de ensaio nas duas variedades de mármore (Tabela 4.3, Figura 4.26 e Figura 4.27). Nas amostras de referência, V_s é semelhante nas duas variedades. A exposição das amostras ao SO_2 também não causou variações assinaláveis (a variação foi inferior a 1%). O aquecimento a $600^\circ C$ destas amostras causou uma diminuição acentuada da velocidade das ondas S (Tabela 4.3). Nas amostras submetidas a arrefecimento lento, a diminuição observada foi 76% nas amostras da Maroteira e 69% nas amostras da Encostinha. Tal como se verificou com a velocidade das ondas P, nas amostras da Maroteira a redução de V_s foi superior comparativamente com as amostras da Encostinha. Nas amostras submetidas a arrefecimento rápido, a redução foi mais acentuada (Figura 4.26 e Figura 4.27) com uma maior diminuição da velocidade nas amostras da Maroteira (Tabela 4.3). Nas amostras da Maroteira a diminuição foi de 80% enquanto nas da Encostinha foi de 73%.

Os resultados referentes a V_p/V_s (Tabela 4.3) indicam que o ensaio de envelhecimento térmico, provocou uma variação superior na velocidade das ondas P das amostras de referência e nas amostras previamente expostas a SO_2 , em comparação com a velocidade das ondas S. Esta variação provocou uma redução de V_p/V_s como é possível observar na Figura 4.28 e Figura 4.29. Nas amostras previamente expostas a SO_2 verificou-se uma redução entre 4% e 8%, enquanto nas amostras de referência a redução foi entre 7% e 14%, nas amostras da Maroteira e Encostinha, respetivamente. Apesar das amostras da Encostinha apresentarem V_p e V_s superiores em comparação com as amostras da Maroteira, o V_p/V_s das duas variedades de mármore é semelhante.

Os valores dos parâmetros elásticos (Tabela 4.3) das amostras de referência e amostras expostas a SO_2 são semelhantes para as duas variedades de mármore, uma vez que os resultados da velocidade das ondas P e S também são semelhantes. Porém o ensaio de envelhecimento térmico causou uma redução acentuada nos parâmetros elásticos. A menor e maior variação registadas foram no coeficiente de Poisson e módulo compressibilidade, respetivamente. Nas amostras previamente expostas a SO_2 , o aquecimento a $600^\circ C$ com arrefecimento lento, causou uma redução do coeficiente de Poisson de 30% e 51% nas amostras da Encostinha e Maroteira, respetivamente (Figura 4.30 c) e d), e Figura 4.31 c) e d)). O arrefecimento rápido provocou uma redução de 38% e 43%, nas amostras da Maroteira e Encostinha, respetivamente. Nas amostras de referência, após o ensaio de envelhecimento térmico (Figura 4.30 e) e f), e Figura 4.31 e) e f)) observou-se uma redução entre 41% e 52%. As amostras da Maroteira sofreram uma redução de 43% e 41% no arrefecimento lento e arrefecimento rápido, respetivamente. Nas amostras da Encostinha foi observada uma redução de 52% no arrefecimento lento e 43%, no arrefecimento rápido. Apesar dos diferentes conjuntos de amostras apresentarem variações diferentes, os resultados referentes ao coeficiente de Poisson são semelhantes (diferença do valor médio inferior a 0,04). Como é possível observar na Tabela 4.3 foram registados valores de ν negativos.

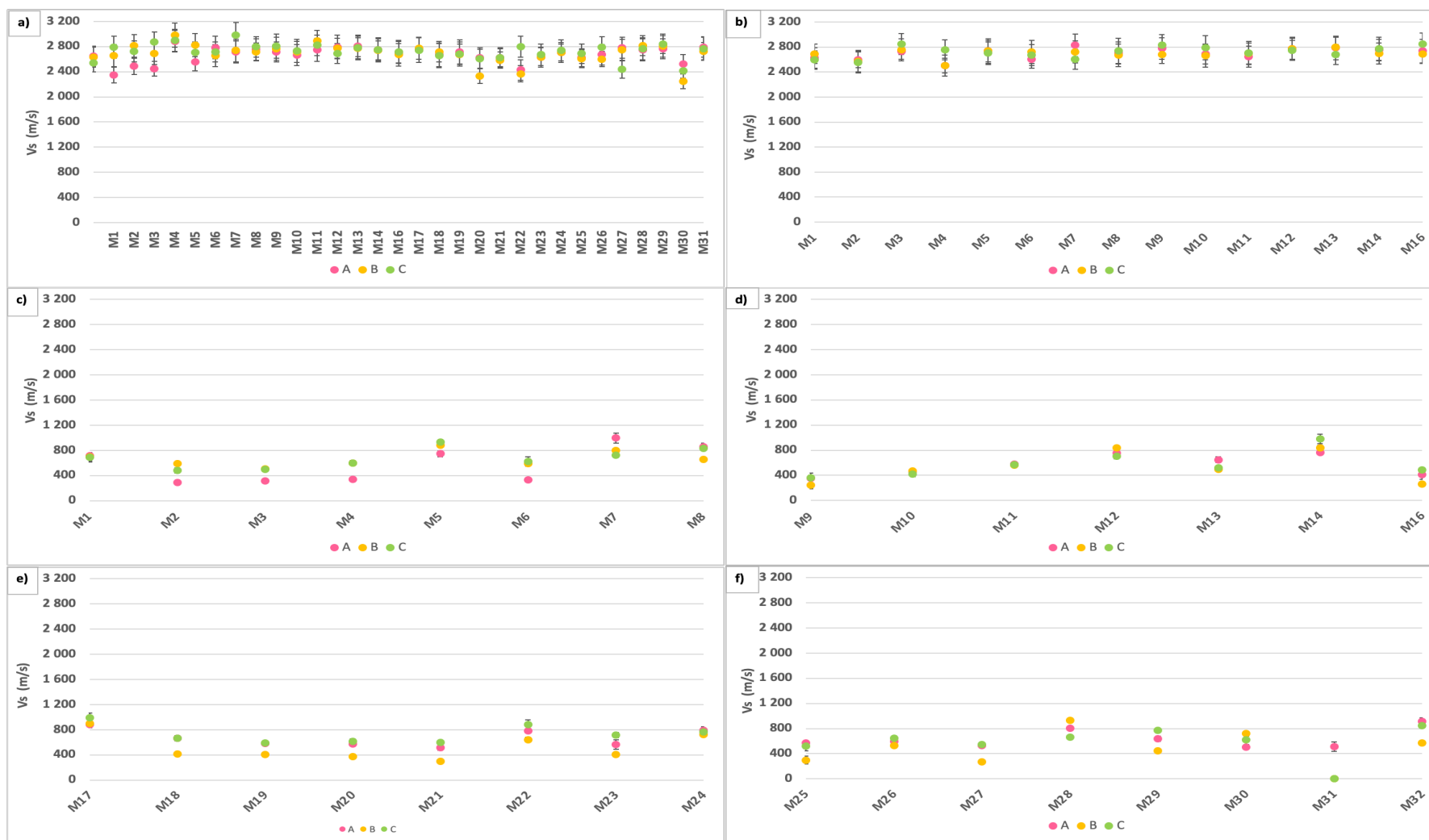


Figura 4.26 – Velocidade das ondas S nas amostras da Maroteira: a) de referência; b) após ensaio exposição a SO_2 ; c) após ensaio exposição a SO_2 e ensaio de envelhecimento térmico com arrefecimento lento; d) após ensaio exposição a SO_2 e ensaio de envelhecimento térmico com arrefecimento rápido; e) após ensaio envelhecimento térmico com arrefecimento lento; e) após ensaio envelhecimento térmico com arrefecimento rápido.

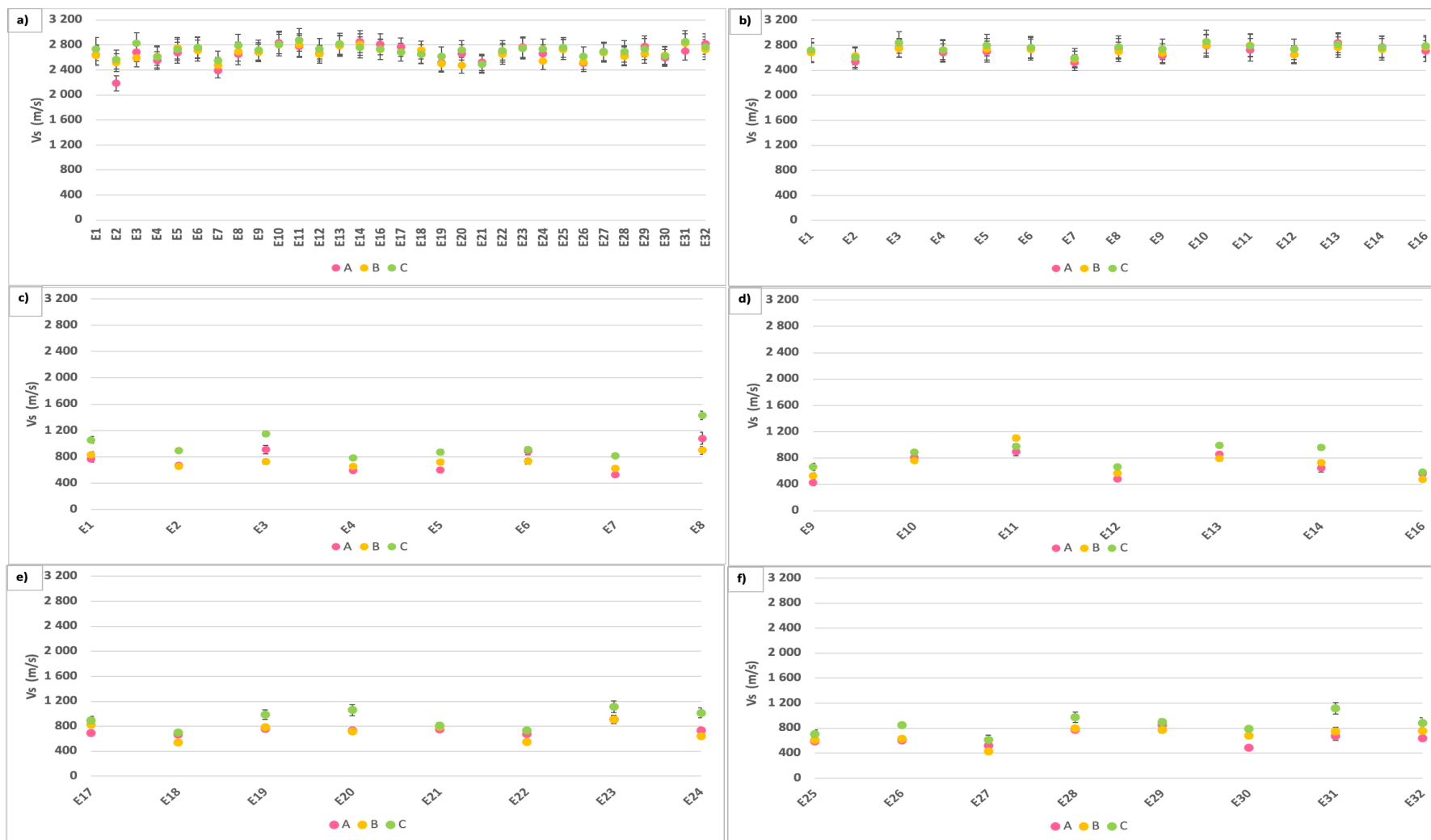


Figura 4.27 – Velocidade das ondas S nas amostras da Encostinha: a) de referência; b) após ensaio exposição a SO_2 ; c) após ensaio exposição a SO_2 e ensaio de envelhecimento térmico com arrefecimento lento; d) após ensaio exposição a SO_2 e ensaio de envelhecimento térmico com arrefecimento rápido; e) após ensaio envelhecimento térmico com arrefecimento lento; e) após ensaio envelhecimento térmico com arrefecimento rápido.

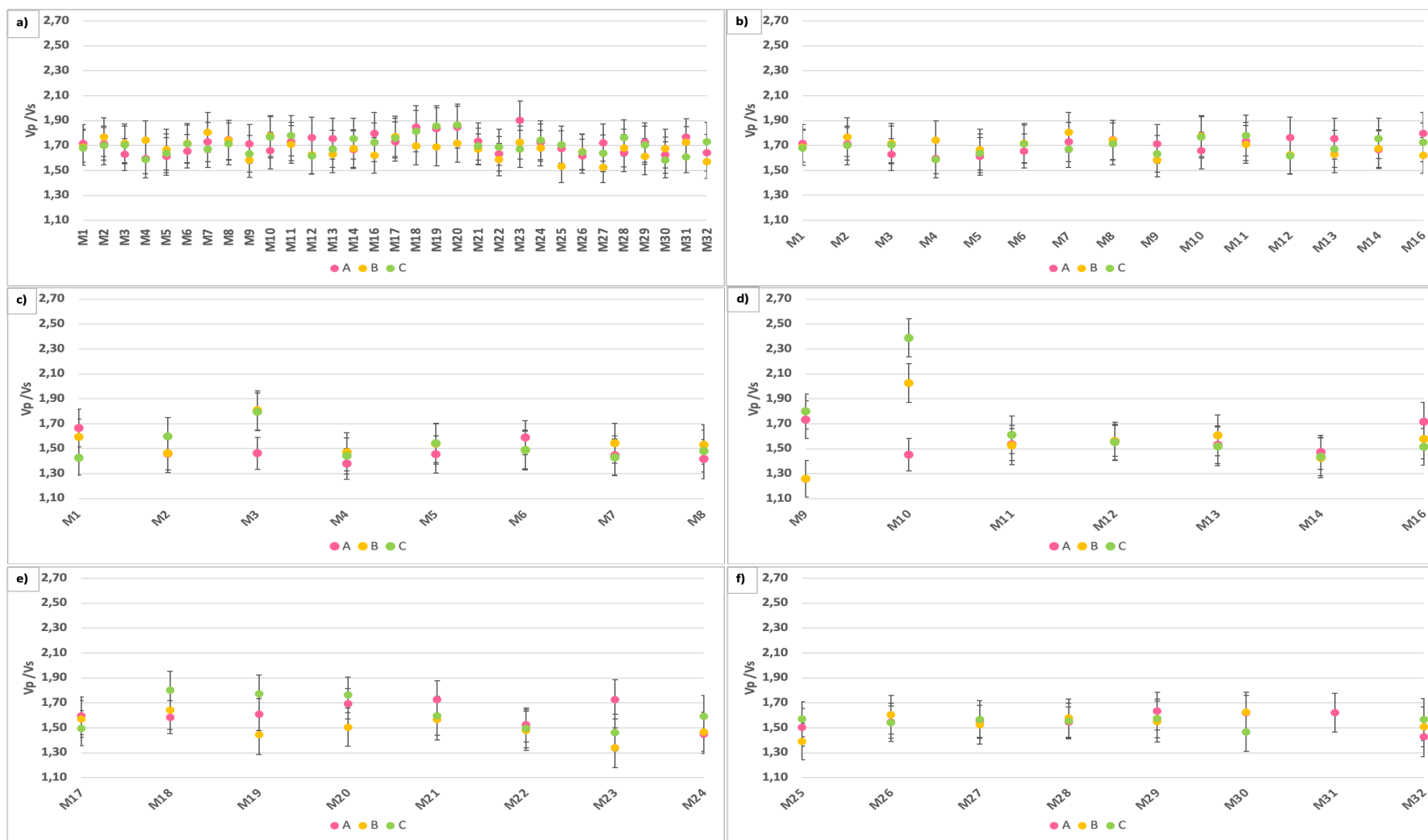


Figura 4.28 – V_p/V_s nas amostras da Maroteira: a) de referência; b) após ensaio exposição a SO_2 ; c) após ensaio exposição a SO_2 e ensaio de envelhecimento térmico com arrefecimento lento; d) após ensaio exposição a SO_2 e ensaio de envelhecimento térmico com arrefecimento rápido; e) após ensaio envelhecimento térmico com arrefecimento lento; f) após ensaio envelhecimento térmico com arrefecimento rápido.

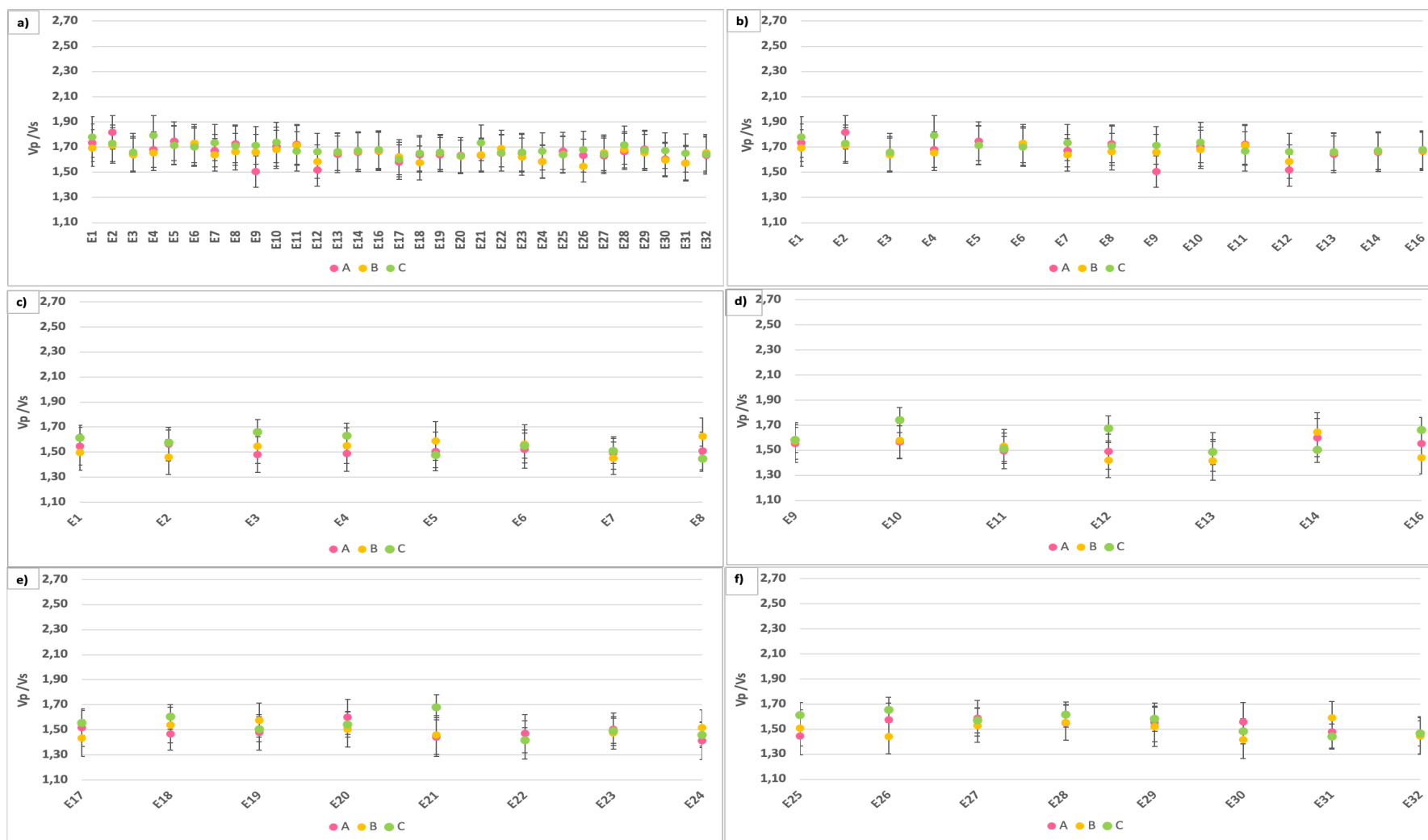


Figura 4.29 – V_p/V_s nas amostras da Encostinha: a) de referência; b) após ensaio exposição a SO_2 ; c) após ensaio exposição a SO_2 e ensaio de envelhecimento térmico com arrefecimento lento; d) após ensaio exposição a SO_2 e ensaio de envelhecimento térmico com arrefecimento rápido; e) após ensaio envelhecimento térmico com arrefecimento lento; e) após ensaio envelhecimento térmico com arrefecimento rápido.

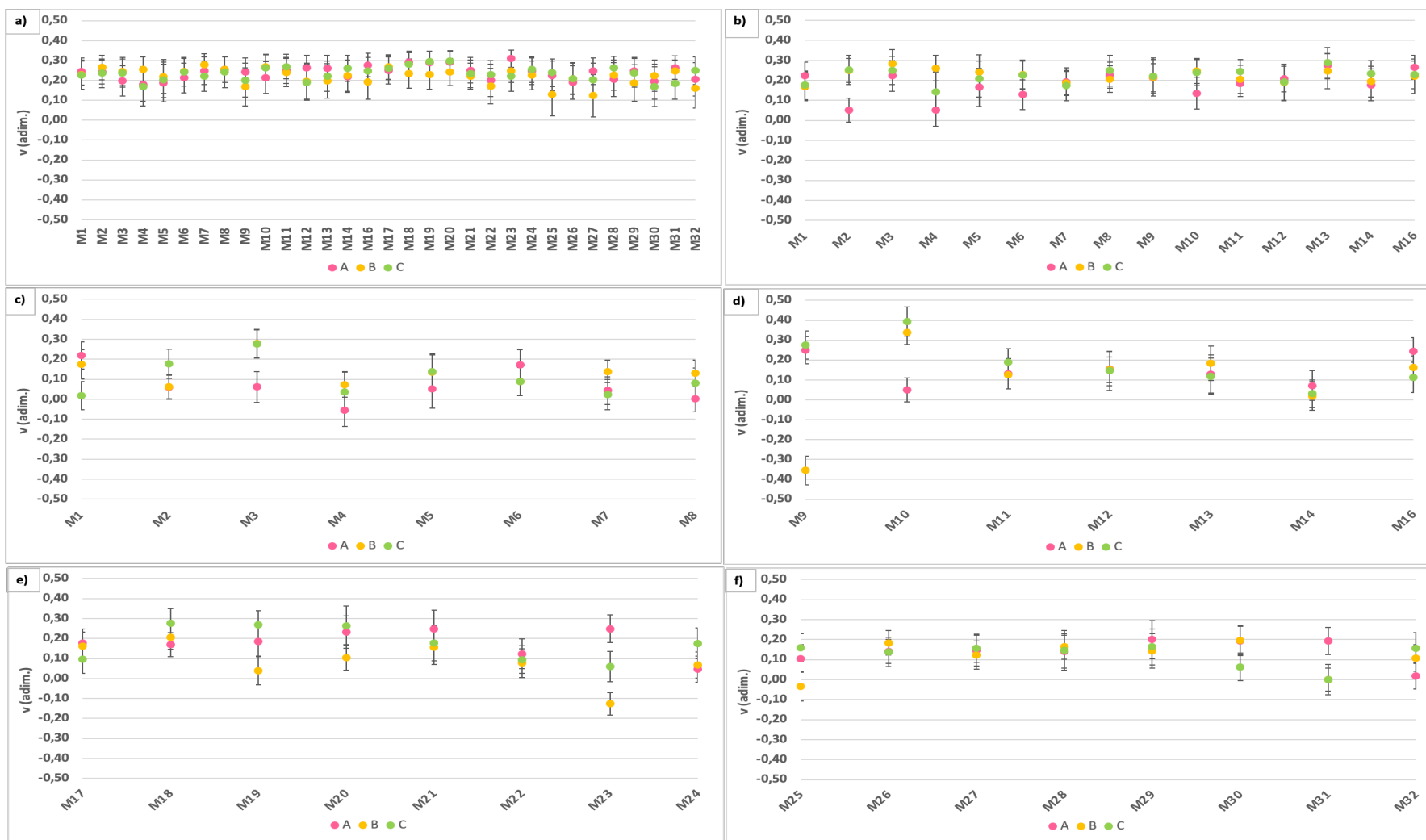


Figura 4.30 – Coeficiente de poisson, v , nas amostras da Maroteira: a) de referência; b) após ensaio exposição a SO₂; c) após ensaio exposição a SO₂ e ensaio de envelhecimento térmico com arrefecimento lento; d) após ensaio exposição a SO₂ e ensaio de envelhecimento térmico com arrefecimento rápido; e) após ensaio envelhecimento térmico com arrefecimento lento; f) após ensaio envelhecimento térmico com arrefecimento rápido.

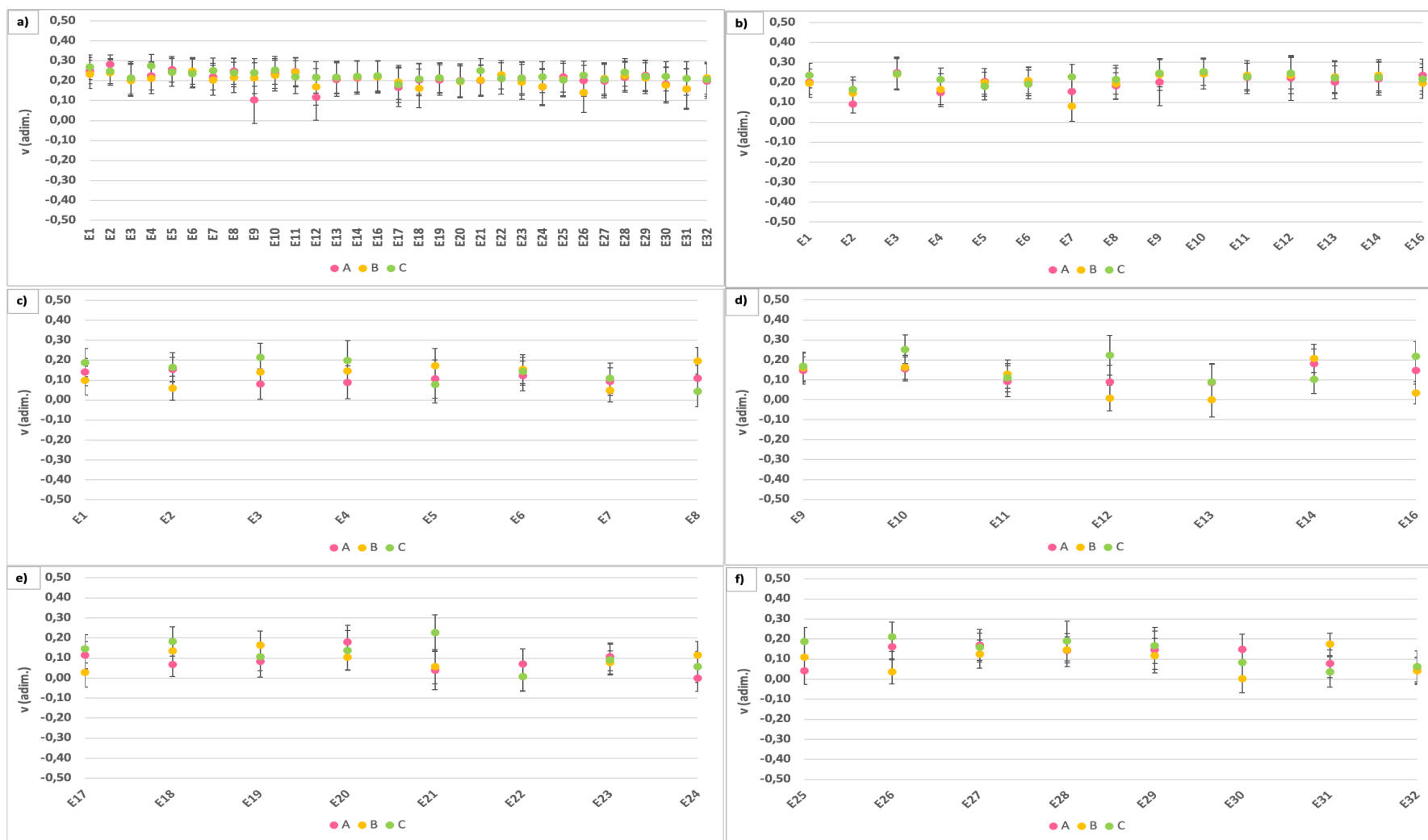


Figura 4.31 – Coeficiente de poisson, v , nas amostras da Encostinha: a) de referência; b) após ensaio exposição a SO_2 ; c) após ensaio exposição a SO_2 e ensaio de envelhecimento térmico com arrefecimento lento; d) após ensaio exposição a SO_2 e ensaio de envelhecimento térmico com arrefecimento rápido; e) após ensaio envelhecimento térmico com arrefecimento lento; e) após ensaio envelhecimento térmico com arrefecimento rápido.

Apesar do ensaio de exposição contínua a SO₂ não ter provocado alterações significativas (inferior a 10%) nos parâmetros elásticos, com exceção do módulo de cisalhamento (Figura 4.32 e Figura 4.33), é possível observar um aumento no erro do módulo compressibilidade (Figura 4.34 e Figura 4.35) e no módulo de Young (Figura 4.36 e Figura 4.37).

No módulo de cisalhamento das amostras previamente expostas a SO₂ e submetidas a arrefecimento lento (Tabela 4.3) observou-se uma redução de 94% nas amostras da Maroteira e 91% nas amostras da Encostinha. No entanto, nas amostras sujeitas a arrefecimento rápido a redução observada é de 96% e 93%, nas amostras da Maroteira e Encostinha, respetivamente. Nas amostras sujeitas unicamente envelhecimento térmico também se verificam reduções superiores a 90%. As amostras da Encostinha sofreram uma redução de 91% e 93%, no arrefecimento lento e arrefecimento rápido, respetivamente. Nas amostras da Maroteira a variação observada foi 94% no arrefecimento lento e 95% no arrefecimento rápido. Os resultados do módulo de cisalhamento apresentados na Tabela 4.3 indicam que as amostras da Encostinha, após aquecimento apresentam resultados superiores, em todos os grupos de amostras. Em alguns casos é possível verificar que a diferença é quase o dobro (por exemplo o conjunto de amostras 9-16).

O módulo compressibilidade foi a variável que apresentou a maior redução após o envelhecimento térmico. Os resultados apresentados na Tabela 4.3 indicam que após o aquecimento as amostras da Encostinha apresentam valores superiores (diferença mínima entre os valores médios é 0,05x10¹⁰Pa). Nas amostras previamente expostas a SO₂ e nas amostras de referência verificou-se uma redução entre 92% e 97%. Nas amostras previamente expostas a SO₂ e submetidas a arrefecimento lento (Figura 4.34c) e d) e Figura 4.35 c) e d)) a redução observada no módulo compressibilidade foi de 96% nas amostras de Maroteira e 93% nas amostras da Encostinha. No arrefecimento rápido verifica-se uma redução de 97% nas amostras da Maroteira e 95% nas amostras da Encostinha. Nas amostras submetidas unicamente ao ensaio térmico e arrefecimento lento, redução é de 96% no mármore da Maroteira e de 94% no mármore da Encostinha.

Como é possível observar na Figura 4.36 e Figura 4.37 o módulo de Young também sofreu uma redução acentuada após o ensaio de envelhecimento térmico nas amostras previamente expostas a SO₂ e amostras de referência. A partir da Tabela 4.3 é possível verificar que o módulo de Young, é o parâmetro elástico que apresenta os valores mais elevados, sendo maior no mármore da Encostinha do que no mármore da Maroteira.

A redução observada nas amostras previamente expostas a SO₂ e submetidas a arrefecimento lento corresponde a 95% e 91% nas amostras da Maroteira e Encostinha, respetivamente. Nas amostras sujeitas a arrefecimento rápido a variação foi 96% nas amostras da Maroteira e 93% nas amostras da Encostinha. As amostras submetidas unicamente a ensaio térmico da Maroteira sofreram uma redução de 94% no arrefecimento lento e 96% no arrefecimento rápido. No que respeita às amostras da Encostinha estas sofreram uma redução de 91,7% e 93,3% no arrefecimento lento e rápido, respetivamente.

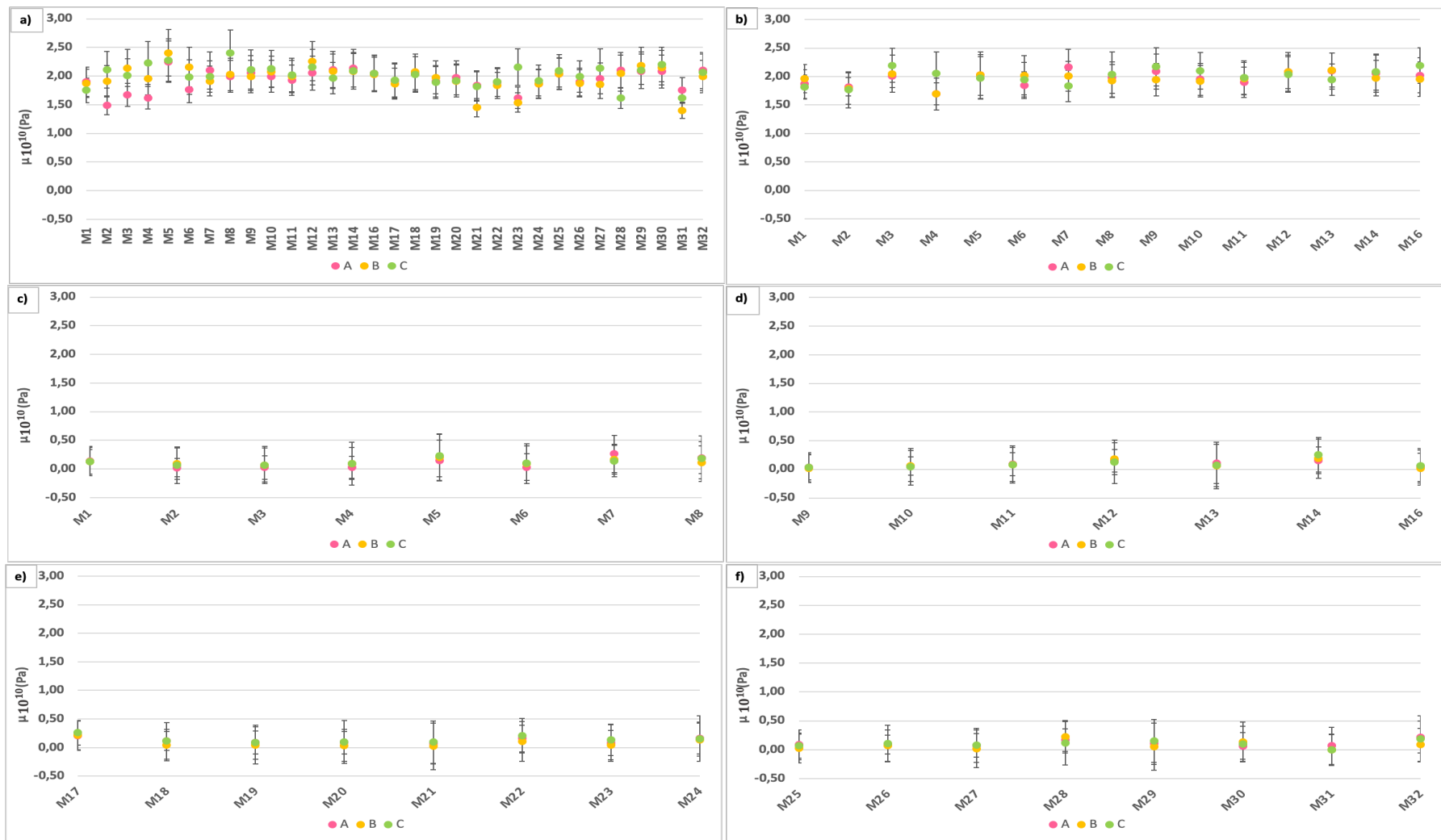


Figura 4.32 – Módulo de cisalhamento, μ , o nas amostras da Maroteira: a) de referência; b) após ensaio exposição a SO_2 ; c) após ensaio exposição a SO_2 e ensaio de envelhecimento térmico com arrefecimento lento; d) após ensaio exposição a SO_2 e ensaio de envelhecimento térmico com arrefecimento rápido; e) após ensaio envelhecimento térmico com arrefecimento lento; e) após ensaio envelhecimento térmico com arrefecimento rápido.

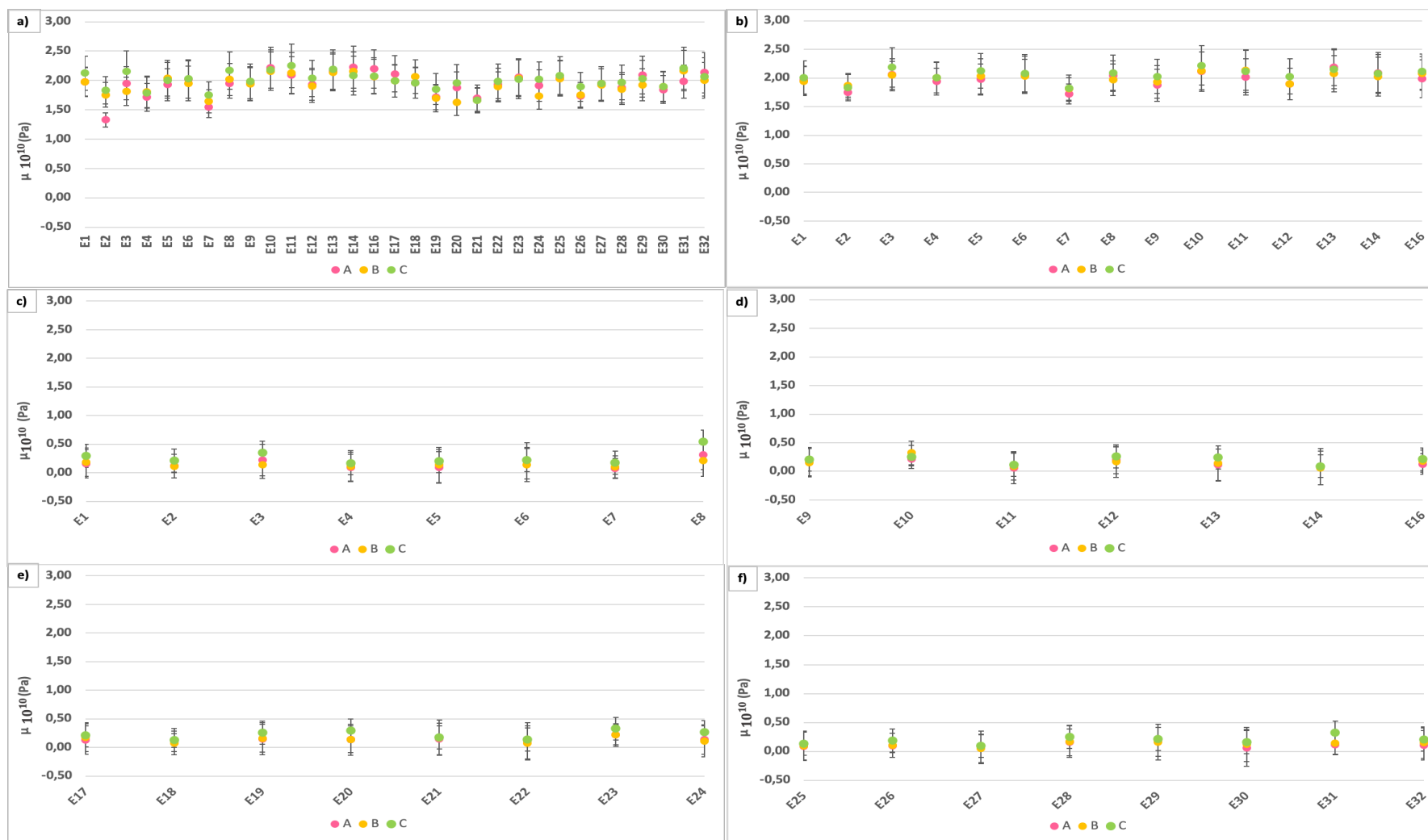


Figura 4.33 – Módulo de cisalhamento, μ , nas amostras da Encostinha: a) de referência; b) após ensaio exposição a SO_2 ; c) após ensaio exposição a SO_2 e ensaio de envelhecimento térmico com arrefecimento lento; d) após ensaio exposição a SO_2 e ensaio de envelhecimento térmico com arrefecimento rápido; e) após ensaio envelhecimento térmico com arrefecimento lento; e) após ensaio envelhecimento térmico com arrefecimento rápido.

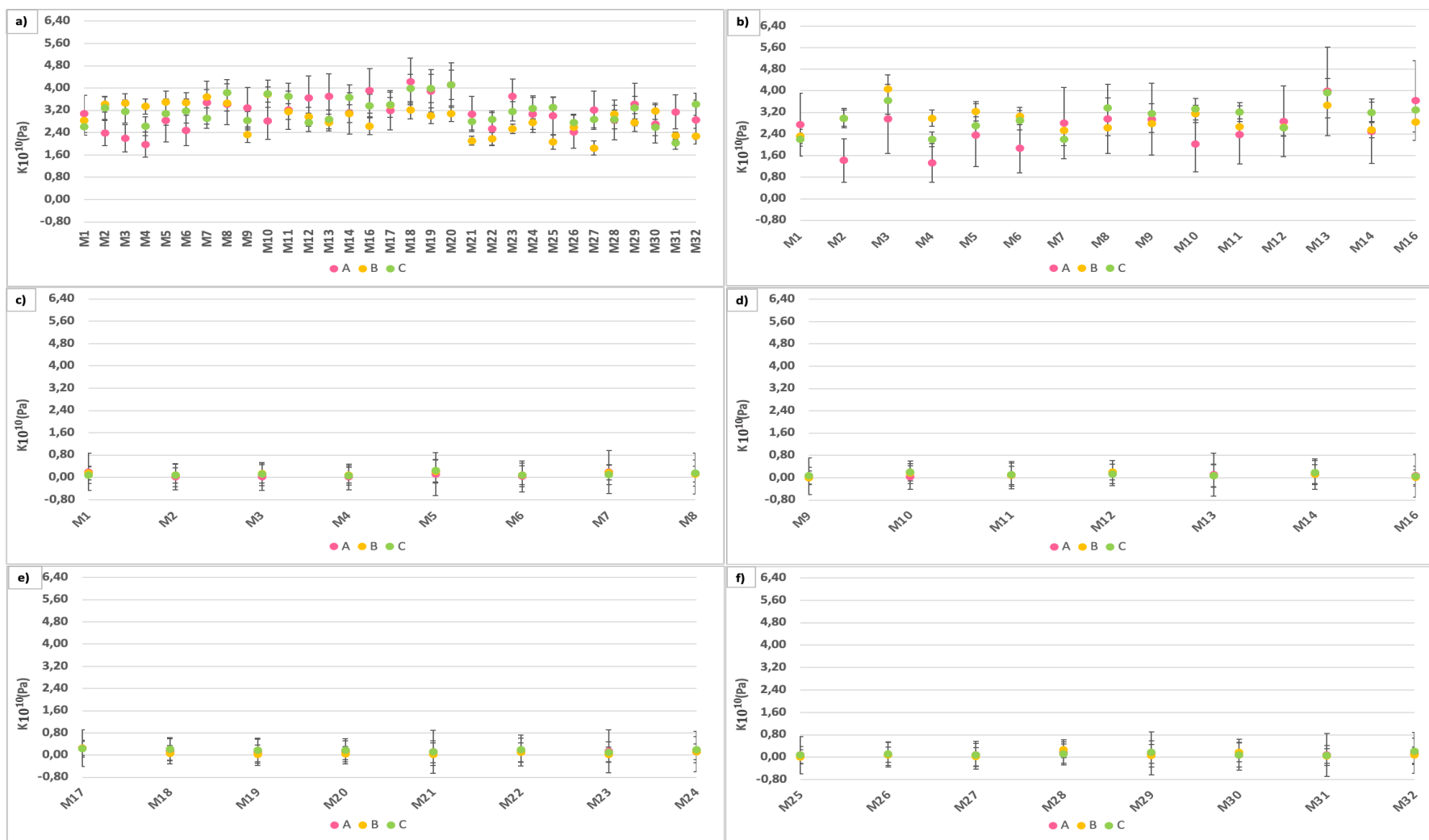


Figura 4.34 – Módulo compressibilidade, K , nas amostras da Maroteira: a) de referência; b) após ensaio exposição a SO_2 ; c) após ensaio exposição a SO_2 e ensaio de envelhecimento térmico com arrefecimento lento; d) após ensaio exposição a SO_2 e ensaio de envelhecimento térmico com arrefecimento rápido; e) após ensaio envelhecimento térmico com arrefecimento lento; e) após ensaio envelhecimento térmico com arrefecimento rápido.

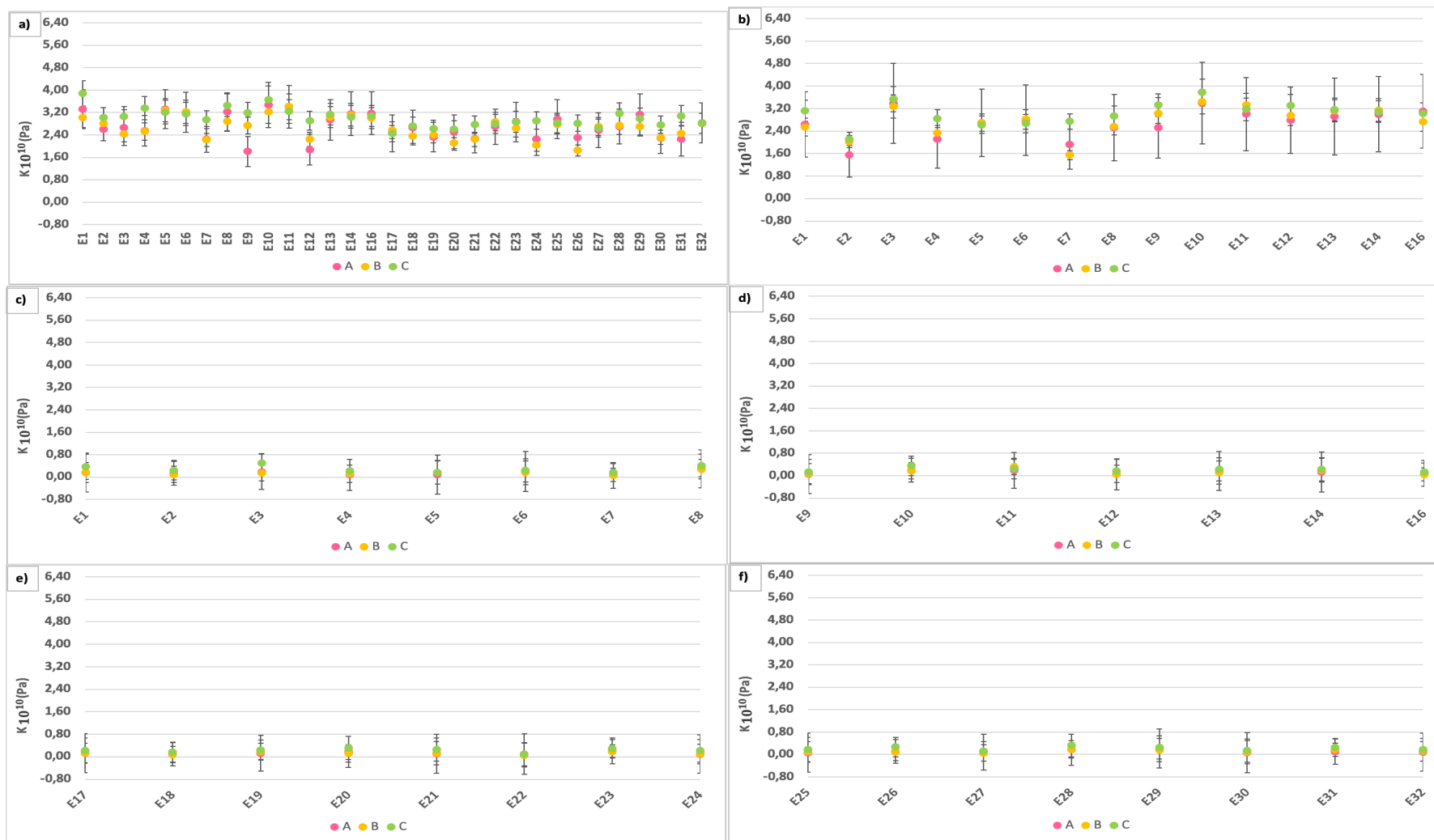


Figura 4.35 – Módulo compressibilidade, K , nas amostras da Encostinha: a) de referência; b) após ensaio exposição a SO_2 ; c) após ensaio exposição a SO_2 e ensaio de envelhecimento térmico com arrefecimento lento; d) após ensaio exposição a SO_2 e ensaio de envelhecimento térmico com arrefecimento rápido; e) após ensaio envelhecimento térmico com arrefecimento lento; e) após ensaio envelhecimento térmico com arrefecimento rápido.

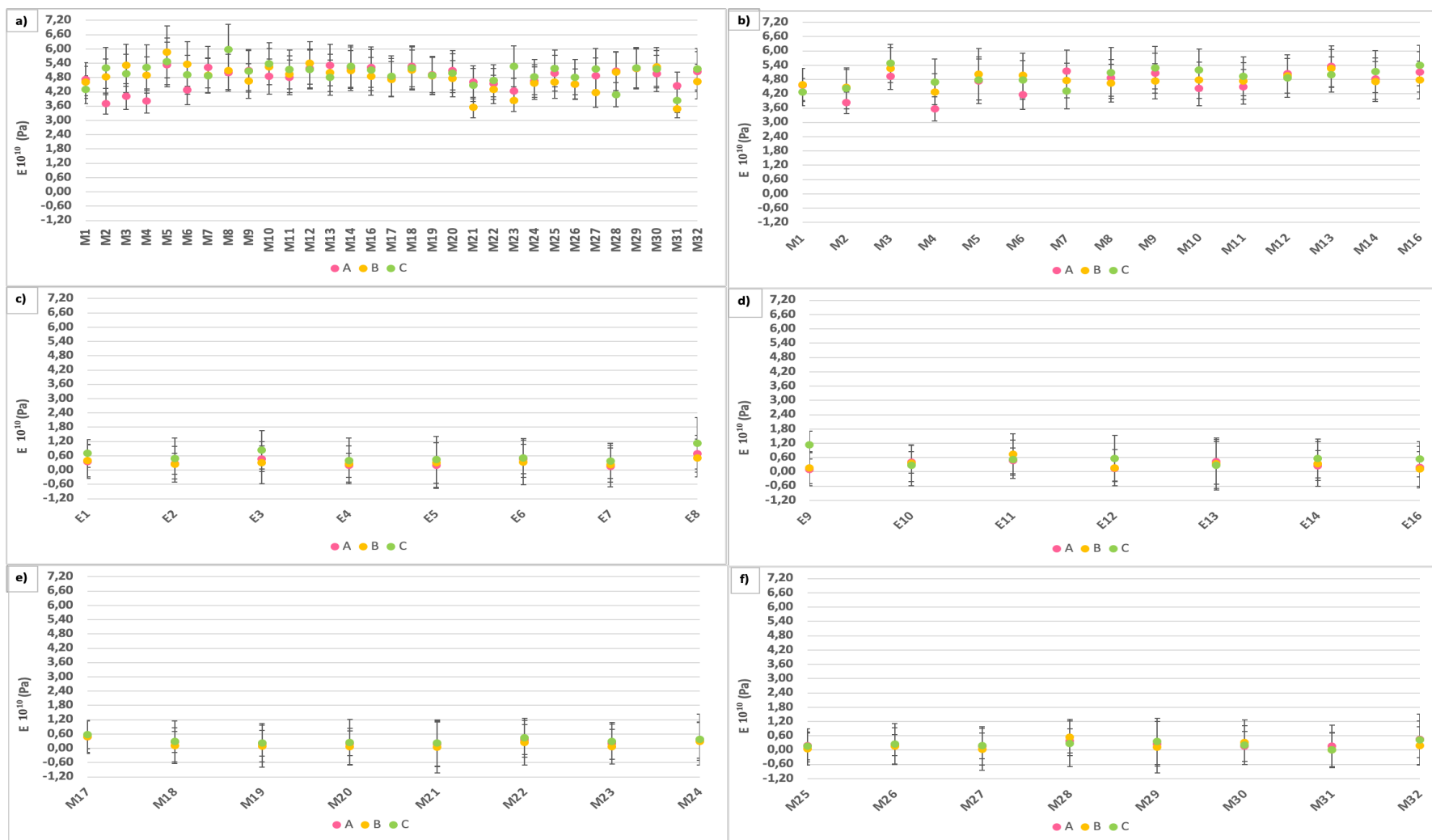


Figura 4.36 – Módulo Young, E , nas amostras da Maroteira: a) de referência; b) após ensaio exposição a SO_2 ; c) após ensaio exposição a SO_2 e ensaio de envelhecimento térmico com arrefecimento lento; d) após ensaio exposição a SO_2 e ensaio de envelhecimento térmico com arrefecimento rápido; e) após ensaio envelhecimento térmico com arrefecimento lento; e) após ensaio envelhecimento térmico com arrefecimento rápido.

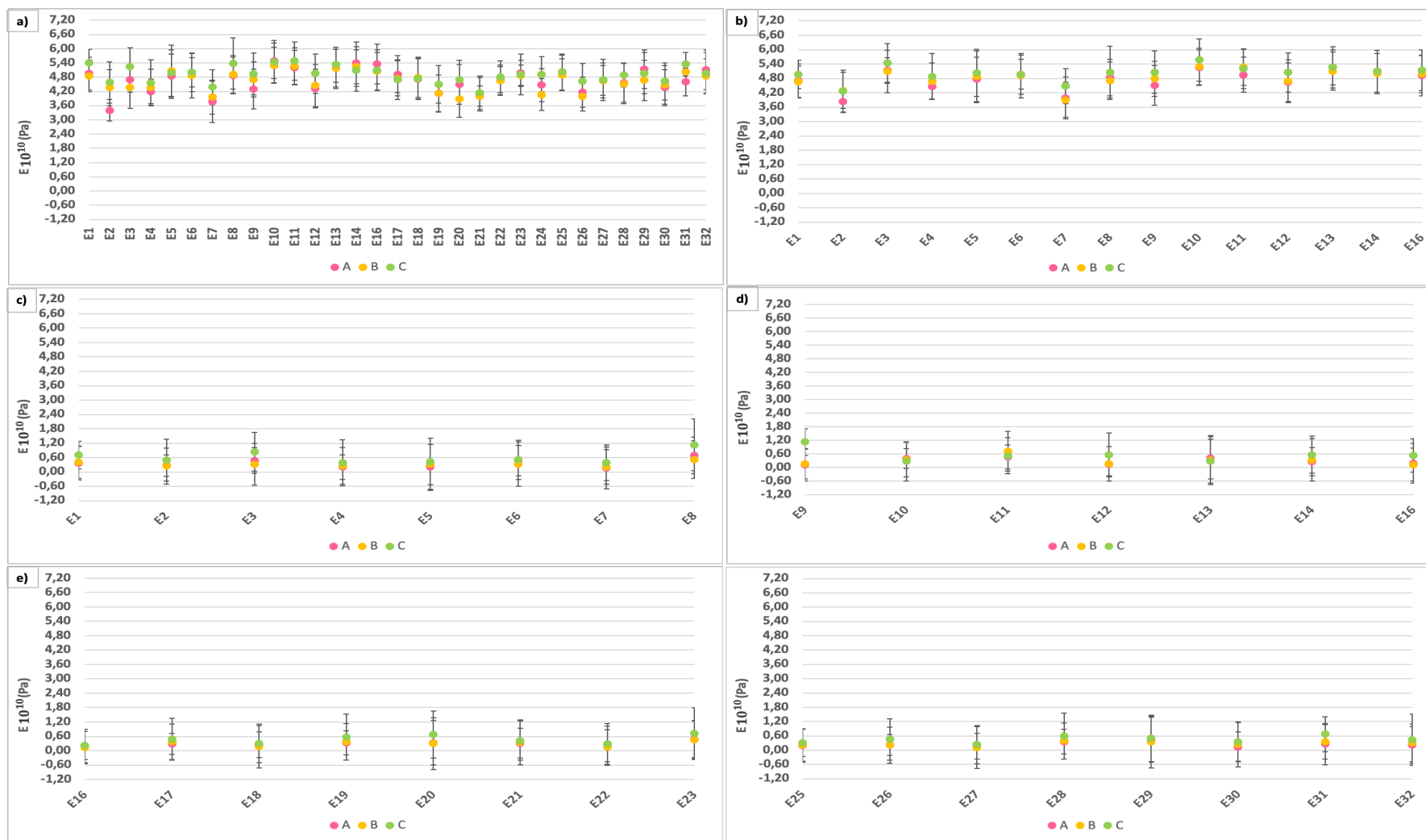


Figura 4.37 – Módulo Young, E , nas amostras da Encostinha: a) de referência; b) após ensaio exposição a SO_2 ; c) após ensaio exposição a SO_2 e ensaio de envelhecimento térmico com arrefecimento lento; d) após ensaio exposição a SO_2 e ensaio de envelhecimento térmico com arrefecimento rápido; e) após ensaio envelhecimento térmico com arrefecimento lento; e) após ensaio envelhecimento térmico com arrefecimento rápido.

Na Figura 4.38 apresenta-se uma síntese da variação da velocidade das ondas elásticas, V_p/V_s , e parâmetros elásticos após o ensaio de envelhecimento térmico. Nas amostras da Maroteira e Encostinha não existe uma clara distinção entre as amostras previamente expostas a SO_2 e as amostras de referência. Contudo, é possível perceber que o arrefecimento rápido provocou uma variação ligeiramente superior, com exceção de V_p/V_s e v .

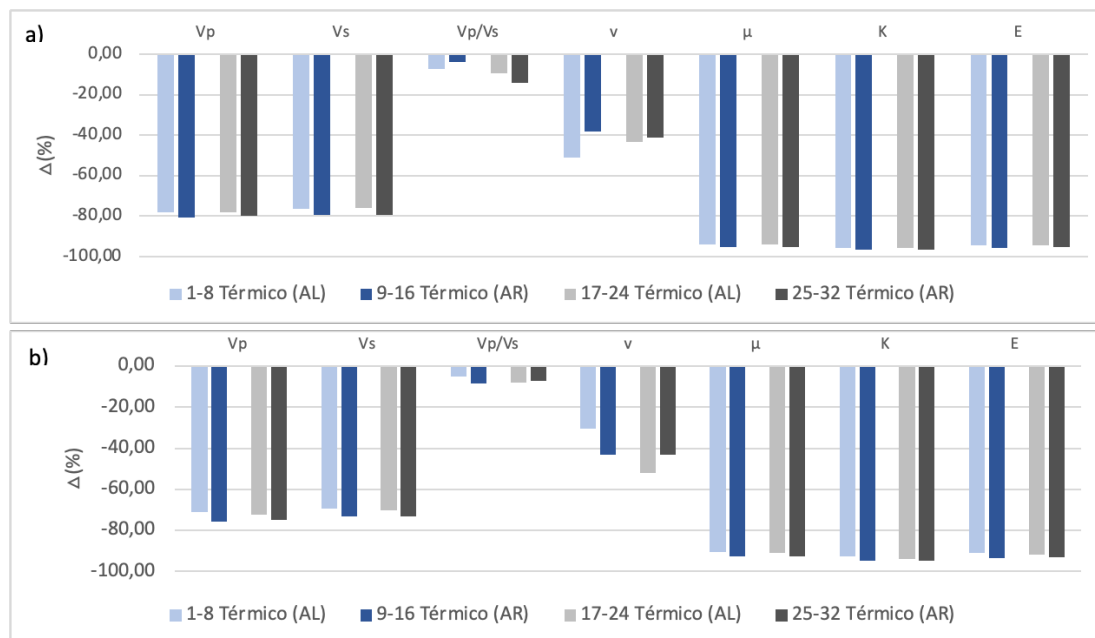


Figura 4.38 – Variação média em percentagem de $V_p, V_s, V_p/V_s, v, \mu, K, e E$ após o ensaio de envelhecimento térmico das amostras da: a) Maroteira; e b) Encostinha.

5. Discussão

Neste trabalho foram analisados os efeitos, em duas variedades de mármore português, da sua exposição a uma atmosfera enriquecida em dióxido de enxofre (25 ppm) e do envelhecimento térmico (temperatura de 600°C), considerando também, neste último caso, os efeitos do arrefecimento lento e arrefecimento rápido.

Em geral, o SO₂ numa primeira instância provoca, principalmente, alterações químicas [14], que podem ter implicações nas propriedades físicas e mecânicas. No caso do mármore observa-se dissolução da calcite e formação de gesso [7]. Porém, a ação do SO₂ é muito condicionada por vários fatores como a porosidade da pedra, tempo de exposição e concentração de SO₂. No caso do mármore a sua baixa porosidade restringe a área exposta [12] e, por isso, geralmente, são observadas alterações só na superfície da rocha. O tempo exposição e concentração de SO₂ na atmosfera influenciam o nível de degradação e a taxa de degradação da pedra. Numa simulação realizada por Pervez e Pandey [17] verificou-se que a taxa de degradação (em anos) do mármore aumenta exponencialmente com o aumento da concentração de SO₂. Contudo a degradação de 1cm demora vários anos, mesmo em ambientes com uma elevada concentração de SO₂. Nas condições laboratoriais estudadas em [17], com 10ppm de SO₂ a taxa de degradação é 1cm/31,24anos, e com 50ppm de SO₂ é 1cm/8,19anos.

No presente estudo não foram identificados subprodutos resultantes da ação do SO₂ com as amostras nem dissolução da calcite (Figura 4.16 e Figura 4.17), porém foram observadas alterações nas suas características superficiais, nomeadamente cor e brilho (Figura 4.4). Estas alterações possivelmente foram provocadas pela variação da temperatura (temperatura entre 15°C e 40°C), que como foi anteriormente estudado, provoca a formação de microfissuras intergranulares que reduzem a coesão entre os grãos de calcite [3,23].

No ensaio de envelhecimento térmico verificou-se uma redução no brilho das amostras de referência, ao contrário, das amostras previamente expostas a uma atmosfera rica em SO₂ (Tabela 4.1), em que não se observaram alterações no brilho. Nas amostras de referência, a dilatação anisotrópica da calcite poderá ter sido o mecanismo de deterioração do mármore que levou à perda do brilho [21]. Em termos da variação total de cor (ΔE_{ab}^*) observaram-se valores superiores a 5 unidades CIELAB nas amostras de referência e nas amostras expostas a SO₂, após o aquecimento a 600°C (Tabela 4.1). Estes resultados são muito influenciados pela variação da coordenada L*, uma vez que as variações nas coordenadas a* e b* são muito reduzidas. As alterações observadas na coordenada CIELAB L* nas amostras previamente sujeitas a SO₂ e nas amostras de referência foram distintas. Nas amostras de referência ocorreu uma redução da luminosidade, enquanto nas amostras sujeitas a SO₂ ocorreu uma variação positiva (aumento da luminosidade). Nos ensaios realizados por Ozguven e Ozelik [10] e por Sarici [21], o ensaio térmico provocou, no geral, uma variação positiva reduzida ($\Delta L^* < 5$) nas amostras de mármore. Em termos das coordenadas a* e b* observou-se um aumento, o que resultou no aumento da pigmentação amarela e vermelha em todos os conjuntos de amostras (Figura 4.11 e Figura 4.12). Este comportamento, também foi observado por Ozguven e

Ozcelik [10], no aquecimento de rochas carbonatadas a 600°C, e por Sarici [21] quando submeteu rochas carbonatadas a 20 ciclos de 106°C.

No que respeita à densidade aparente, os valores das amostras de referência, encontram-se dentro da gama de valores característicos para os mármore, em geral, e para os mármore portugueses [55,56]. Os valores da porosidade aberta e coeficiente de absorção de água por capilaridade das amostras de referência são muito baixos (Tabela 4.2) e estão concordantes com os resultados obtidos na velocidade das ondas elásticas (Tabela 4.3). No caso da porosidade aberta, os valores observados nas amostras de referência são semelhantes aos valores reportados por vários autores [9,33,56], o que não acontece aos valores do coeficiente de capilaridade, que são ligeiramente superiores [9,33]. Em relação à velocidade das ondas P, na bibliografia publicada, vários autores obtiveram valores compreendidos entre 4000m/s e 5500m/s [34,38], trata-se de valores semelhantes aos valores observados neste estudo. No entanto existem casos na literatura em que foram registados valores superiores. Vagnon [39] que registou 7500m/s na velocidade das ondas P e 4170m/s na velocidade das ondas S num mármore. Os valores dos parâmetros elásticos observados nas amostras de referência encontram-se dentro dos intervalos de valores propostos por: i) Sharma [43] para o coeficiente de Poisson (ν) e V_p/V_s nas rochas cristalinas; ii) Telford *et al.* [45] para o módulo de cisalhamento (μ), módulo compressibilidade (K) e módulo de Young (E). Os índices de anisotropia (Tabela 4.3), observados neste estudo, são ligeiramente superiores aos resultados observados por Murru *et al.* [38] para o mármore (mármore Statuario Michelangelo $d_m=1,77\%$ e $dm=1,36\%$).

Após exposição a uma atmosfera enriquecida em dióxido de enxofre não foram observadas alterações significativas nas propriedades petrofísicas (Tabela 4.2 e Tabela 4.3). Apesar da variação da porosidade aberta e do coeficiente de absorção de água por capilaridade, em termos numéricos, ter sido superior a 13%, as alterações observadas, relativamente à massa das amostras, durante a caracterização da porosidade aberta (m_s) e coeficiente de absorção de água por capilaridade (m_i) são negligenciáveis (Anexo III e IV).

A expansão anisotrópica linear e volumétrica dos grãos de calcite é um dos principais mecanismos de deterioração das rochas carbonatadas sujeitas a envelhecimento térmico [33]. Este comportamento pode observar-se para temperaturas reduzidas, contudo ele torna-se mais pronunciado com o aumento da temperatura [33]. Em rochas pouco porosas, gera-se um aumento de tensões, e como a rocha não consegue comportar a dilatação da calcite [5,21], ocorre o desenvolvimento de microfissuras [33] quer intracristalinas quer na borda dos grãos [38]. Este comportamento provoca uma ligeira diminuição da densidade, como foi observado nas amostras de referência e nas amostras expostas a SO₂ (Tabela 4.2) devido, provavelmente, a pequenas perdas de material nas arestas das amostras [2] e algum destacamento observado nos grãos.

Trabalhos publicados, como por exemplo Martinho e Dionísio [2], Ozguven e Ozcelik [9] e Sippel *et al.* [33] reportam um elevado nível de degradação em rochas carbonatadas submetidas a 600°C. As alterações observadas devem-se, em geral, a um aumento exponencial dos vazios acompanhado por uma drástica redução da velocidade das ondas elásticas e consequentemente dos

parâmetros elásticos. No que respeita à porosidade aberta, os resultados observados nas amostras de referência e nas amostras submetidas a SO₂, após os ensaios de envelhecimento térmico (Tabela 4.2), são idênticos aos observados por Vagnon *et al.* [39] e Yavuz *et al.* [34]. O aumento da porosidade e capilaridade das rochas foi acompanhado por uma diminuição da velocidade das ondas elásticas devido à diminuição ou perda de coesão entre os grãos [39], as quais provocam uma atenuação na propagação das ondas elásticas [53]. Em vários trabalhos [34,38,39] foram observados resultados semelhantes aos obtidos neste estudo, em termos de velocidade das ondas elásticas nas amostras de referência e contaminadas com SO₂ após o ensaio de envelhecimento térmico (Tabela 4.3). Yavuz *et al.* [34] observaram uma redução de Vp (cerca de 70%) em mármore aquecidos até 500°C; Murru *et al.* [38] observaram também uma redução média de 70% de Vp, e o aumento da heterogeneidade nas amostras; e Vagnon *et al.*[39] observaram uma redução ligeiramente mais acentuada de Vp em relação a Vs. No trabalho de Murru *et al.* [38] também se observou uma heterogeneidade na variação de Vp, que o provocou um aumento nos índices de anisotropia tal como se observou neste estudo (Tabela 4.3). Este comportamento é justificado por Murru *et al.* [38] pela formação de microfissuras com uma direção preferencial o que dá origem a diferentes níveis de degradação na rocha. No presente estudo, a anisotropia menor (dm) foi o índice que sofreu a maior variação porque, em termos quantitativos, ocorreu uma redução superior na velocidade menor em relação à velocidade média.

A degradação da rocha também se reflete na redução dos parâmetros elásticos. Vários autores observaram alterações semelhantes. Por exemplo: i) redução do módulo de Young (E) superior a 90% [38,39]; ii) redução de Vp/Vs e coeficiente de Poisson (ν) [39]; e iii) também em algumas situações valores de coeficiente de Poisson negativo (ν) [39]. Os valores negativos obtidos no coeficiente de Poisson ($\nu < 0$) estão associados a materiais auxéticos (material expande, na direção perpendicular à qual a força é aplicada) [2]. Este comportamento foi influenciado pela redução de Vp/Vs, que provocou uma redução no coeficiente de Poisson. Apesar de valores negativos ($\nu < 0$) não serem aceites para materiais isotrópicos, eles também foram observados em calcários [2] e mármore [39]. Apesar da causa deste comportamento ser incerta, foram apontadas duas hipóteses:

- i) A formação de microfissuras e consequente aumento da porosidade provoca uma ligeira expansão das amostras e alterações de Vp superiores em comparação com Vs [2];
- ii) A fraca ligação entre os grãos, causada pelas microfissuras, pode originar material não consolidado que sob tensão apresenta um comportamento plástico [39].

A segunda hipótese é a que melhor se aplica às amostras estudadas, dado que na velocidade das ondas P foram observados valores inferiores a 1000m/s os quais correspondem a material não consolidado tal como o solo e a areia [53].

Em relação ao tipo de arrefecimento observaram-se valores ligeiramente inferiores no arrefecimento rápido. O choque térmico (600°C -> 20°C), provocado pela imersão da pedra em água fria [5], causou uma degradação mais acentuada.

6. Conclusões e desenvolvimentos futuros

6.1. Conclusões

A realização desta dissertação teve como objetivo contribuir para o conhecimento do desempenho de rochas cristalinas, nomeadamente mármore, quando sujeito a dois tipos de envelhecimento acelerado. Neste estudo, duas variedades de mármore português (Maroteira e Encostinha) foram sujeitas a uma exposição contínua a uma atmosfera enriquecida em dióxido de enxofre e a um envelhecimento térmico (temperatura de 600°C). A influência do tipo de arrefecimento (lento ou rápido) após a exposição à temperatura de 600°C também foi analisada.

A exposição contínua a SO₂ provocou alterações apenas na superfície das amostras pelo facto de ambas as variedades de mármore possuírem poucos vazios e fissuras, o que preveniu ambas as pedras contra a ação do SO₂. As condições de humidade e temperatura, assim como o tempo de exposição ao SO₂, também podem ter atuado também como fator preventivo em relação à formação de gesso e dissolução da calcite, uma vez que este não foi encontrado nas amostras. Em relação às propriedades superficiais estudadas, observou-se uma grande redução do brilho, visível à vista desarmada. Nos dados referentes à cor, as alterações observadas foram controladas por variações na luminosidade das amostras. As alterações observadas nas propriedades petrofísicas são negligenciáveis.

Os resultados obtidos no ensaio de envelhecimento térmico das amostras contaminadas com SO₂, foram semelhantes aos resultados obtidos nas amostras de referência, com exceção dos resultados referentes ao brilho. As duas variedades de mármore evidenciaram que as elevadas temperaturas induziram alterações notórias em todas as propriedades estudadas. Nas propriedades superficiais observou-se o aumento da pigmentação vermelha e intensificação da tonalidade amarela, que não são visíveis à vista desarmada, devido a outros elementos presentes na constituição do mármore para além da calcite. As alterações observadas no brilho das amostras previamente sujeitas a SO₂, são muito reduzidas. No entanto, nas amostras de referência ocorreu uma redução significativa do brilho, principalmente nas amostras sujeitas a arrefecimento lento.

O aquecimento a 600°C causou também um aumento acentuado na porosidade aberta e no coeficiente de capilaridade. Este comportamento deve-se ao desenvolvimento de microfissuras provocadas pela dilatação térmica anisotrópica da calcite. A velocidade das ondas elásticas (V_p e V_s) e os módulos de elasticidade foram altamente influenciados por este comportamento, tendo-se registado uma acentuada diminuição nos valores destes parâmetros. A dispersão dos valores de V_p, V_s e dos módulos de elasticidade mostram que o aquecimento acentuou a anisotropia das duas variedades de mármore. Nas amostras da Maroteira as alterações foram ligeiramente mais acentuadas.

Em relação ao tipo de arrefecimento, as alterações observadas nas propriedades superficiais não foram significativas. No entanto, verificaram-se diferenças na porosidade aberta, coeficiente de capilaridade, velocidade das ondas P e S e, conseqüentemente, nos parâmetros elásticos e anisotropia. O arrefecimento rápido causou um aumento na porosidade aberta, coeficiente de absorção de água por capilaridade e índices de anisotropia, e uma diminuição na velocidade de propagação das ondas elásticas e parâmetros elásticos.

6.2. Desenvolvimentos Futuros

Após a realização desta dissertação destacam-se algumas sugestões de desenvolvimentos futuros para complementar o trabalho desenvolvido sobre o desempenho de mármore sujeitos a processos de envelhecimento por exposição a atmosféricas ricas em dióxido de enxofre e exposição a elevadas temperaturas como as que ocorrem em incêndios:

1. Estudo do desempenho de um mármore sujeito a contaminação salina e envelhecimento térmico;
2. Estudo do desempenho de um mármore calcítico e de um mármore dolomítico, exposto a uma atmosfera rica em SO_2 e elevadas temperaturas;
3. Estudo do desempenho de um mármore e de um calcário, exposto a uma atmosfera rica em SO_2 e elevadas temperaturas;
4. Estudo do efeito dos contaminantes atmosféricos (SO_2 , NO_x , CO_2) após um incêndio, num mármore e num calcário;
5. Estudo comparativo da taxa de degradação devido aos poluentes atmosféricos de um mármore são vs mármore após um incêndio.

7. Referências Bibliográficas

- [1] M. Pamplona, M. J. Melo, L. A. Aires-Barros, and A. Dionísio, “Documentar para melhor conservar: o uso de produtos consolidantes e hidrófugos em intervenções de conservação em monumentos portugueses construídos em pedra TT - Documenting for a better conservation: the use of consolidants and water repellents in conse,” *Conserv. património*, no. 6, pp. 11–20, 2007.
- [2] E. Martinho, M. Mendes, and A. Dionísio, “3D imaging of P-waves velocity as a tool for evaluation of heat induced limestone decay,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 135, pp. 119–128, 2017.
- [3] S. Siegesmund and R. Snethlage, *Stone in architecture: Properties, Durability*, 5th ed. Berlin: Springer-Verlang Berlin Heidelberg, 2011.
- [4] E. Martinho and A. Dionísio, “Assessment Techniques for Studying the Effects of Fire on Stone Materials: A Literature Review,” *Int. J. Archit. Herit.*, vol. 14, no. 2, pp. 275–299, 2018.
- [5] M. Gomez-Heras, S. McCabe, B. J. Smith, and R. Fort, “Impacts of fire on stone-built Heritage: An overview,” *J. Archit. Conserv.*, vol. 15, no. 2, pp. 47–58, 2009.
- [6] B. J. Smith, M. Gomez-Heras, and S. McCabe, “Understanding the decay of stone-built cultural heritage,” *Prog. Phys. Geogr.*, vol. 32, no. 4, pp. 439–461, 2008.
- [7] P. Elfving, I. Panas, and O. Lindqvist, “Model study of the first steps in the deterioration of calcareous stone II. Sulphate formation on calcite,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 78, no. 1, pp. 83–92, 1994.
- [8] F. Vazão, “Levantamento e caracterização das patologias da Capela do Fundador do Mosteiro da Santa Maria da Vitória. Dissertação para o grau de mestre em Engenharia Civil (Construções Civas).,” Instituto Politécnico de Leiria, 2015.
- [9] A. Ozguven and Y. Ozcelik, “Effects of high temperature on physico-mechanical properties of Turkish natural building stones,” *Eng. Geol.*, vol. 183, pp. 127–136, 2014.
- [10] A. Ozguven and Y. Ozcelik, “Investigation of some property changes of natural building stones exposed to fire and high heat,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 38, pp. 813–821, 2013.
- [11] K. L. Gauri, “Decay and preservation of stone in modern environments,” *Environ. Geol. Water Sci.*, vol. 15, no. 1, pp. 45–54, 1990.
- [12] E. C. Spiker, R. P. Hosker, V. C. Weintraub, and S. I. Sherwood, “Laboratory study of SO₂ dry deposition on limestone and marble: Effects of humidity and surface variables,” *Water, Air, Soil Pollut.*, vol. 85, no. 4, pp. 2679–2685, 1995.
- [13] E. Doehne and C. A. Price, *Stone Conservation: An Overview of Current Research*, 2^o Edition., vol. 2. Canada: Getty Conservation Institute, 2010.

- [14] F. Veniale, M. Setti, and S. Lodola, "Diagnosing stone decay in built heritage. Facts and perspectives," *Mater. Constr.*, vol. 58, no. 289–290, pp. 11–32, 2008.
- [15] G. Zappia, C. Sabbioni, M. G. Pauri, and G. Gobbi, "Mortar damage due to airborne sulfur compounds in a simulation chamber," *Mater. Struct.*, vol. 27, no. 8, pp. 469–473, 1994.
- [16] J. F. Henriksen, "Reactions of Gases on Calcareous Stones Under Dry Condition In Field and Laboratory Studies," *Water, Air, Soil Pollut.*, no. 85, pp. 2707–2712, 1995.
- [17] S. Pervez and G. S. Pandey, "Rate evaluation of marble damage by SO₂-acidity in the vicinity of stacks," *Environ. Geochem. Health*, vol. 14, no. 4, pp. 103–106, 1992.
- [18] M. Saba, E. E. Quiñones-Bolaños, and A. L. Barbosa López, "A review of the mathematical models used for simulation of calcareous stone deterioration in historical buildings," *Atmos. Environ.*, vol. 180, no. 3, pp. 156–166, 2018.
- [19] P. M. Carmona-Quiroga, I. Panas, J. E. Svensson, L. G. Johansson, M. T. Blanco-Varela, and S. Martínez-Ramírez, "Protective performances of two anti-graffiti treatments towards sulfite and sulfate formation in SO₂ polluted model environment," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 3, pp. 852–856, 2010.
- [20] M. Del Monte and C. Sabbioni, "Gypsum crusts and fly ash particles on carbonatic outcrops," *Arch. Meteorol. Geophys. Bioclimatol. Ser. B*, vol. 35, no. 1–2, pp. 105–111, 1984.
- [21] D. Eren Sarici, "Thermal deterioration of marbles: Gloss, color changes," *Constr. Build. Mater.*, vol. 102, pp. 416–421, 2016.
- [22] R. Kumar, A. Rani, K. M. Kumari, and S. S. Srivastava, "Atmospheric dry deposition to marble and red stone," *J. Atmos. Chem.*, vol. 50, no. 3, pp. 243–261, 2005.
- [23] A. Moropoulou, E. T. Delegou, E. Karaviti, and V. Vlahakis, "Assessment of Atmospheric Pollution Impact on the Microstructure of Marble Surfaces," *Meas. Monit. Model. Concr. Prop.*, pp. 695–701, 2007.
- [24] V. Fassina, "Environmental Pollution in Relation To Stone Decay.," *Durab. Build. Mater.*, vol. 5, no. 3 & 4, pp. 317–358, 1988.
- [25] L. U. Zhang-yue, "Thermodynamic analysis of marble deterioration in the atmosphere," *Water, Air, Soil Pollut.*, vol. 48, pp. 417–422, 1989.
- [26] K. Malaga-Starzec, I. Panas, and O. Lindqvist, "Model study of initial adsorption of SO₂ on calcite and dolomite," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 222, no. 1–4, pp. 82–88, 2004.
- [27] V. Brotóns, R. Tomás, S. Ivorra, and J. C. Alarcón, "Temperature influence on the physical and mechanical properties of a porous rock: San Julian's calcarenite," *Eng. Geol.*, vol. 167, pp. 117–127, 2013.
- [28] P. Amaral, J. C. Fernandes, V. Pires, and L. G. Rosa, *Ciências e Engenharia de Materiais de Construção*, 1^o Edição., no. 9. 2012.

- [29] M. Hajpál and Á. Török, "Mineralogical and colour changes of quartz sandstones by heat," *Environ. Geol.*, vol. 46, no. 3–4, pp. 311–322, 2004.
- [30] A. Dionísio, "Stone decay induced by fire on historic buildings: the case of the cloister of Lisbon Cathedral (Portugal)," *Geol. Soc. London, Spec. Publ.*, vol. 271, pp. 87–98, 2007.
- [31] M. Y. Koca, G. Ozden, A. B. Yavuz, C. Kincal, T. Onargan, and K. Kucuk, "Changes in the engineering properties of marble in fire-exposed columns," *Int. J. Rock Mech. Min. Sci.*, vol. 43, no. 4, pp. 520–530, 2006.
- [32] L. Lopes and R. Martins, "Reconhecimento do mármore de Estremoz como pedra património mundial." pp. 1–7, 2018.
- [33] J. Sippel, S. Siegesmund, T. Weiss, K. H. Nitsch, and M. Korzen, "Decay of natural stones caused by fire damage," *Geol. Soc. Spec. Publ.*, vol. 271, pp. 139–151, 2007.
- [34] H. Yavuz, S. Demirdag, and S. Caran, "Thermal effect on the physical properties of carbonate rocks," *Int. J. Rock Mech. Min. Sci.*, vol. 47, no. 1, pp. 94–103, 2010.
- [35] S. Siegesmund, K. Ullemeyer, T. Weiss, and E. K. Tschegg, "Physical weathering of marbles caused by anisotropic thermal expansion," *Int. J. Earth Sci.*, vol. 89, no. 1, pp. 170–182, 2000.
- [36] Wulandari, Winny, Subagjo, A. Tri Mursito, F. J. Juanjaya, and M. F. Alwi, "Performance of Dolomite Calcination in a Bench-Scale Rotary Kiln," *MATEC Web Conf.*, vol. 156, pp. 1–5, 2018.
- [37] A. Biró, V. Hlavička, and É. Lublók, "Effect of fire-related temperatures on natural stones," *Constr. Build. Mater.*, vol. 212, pp. 92–101, 2019.
- [38] A. Murru, D. M. Freire-Lista, R. Fort, M. J. Varas-Muriel, and P. Meloni, "Evaluation of post-thermal shock effects in Carrara marble and Santa Caterina di Pittinuri limestone," *Constr. Build. Mater.*, vol. 186, pp. 1200–1211, 2018.
- [39] F. Vagnon *et al.*, "Effects of thermal treatment on physical and mechanical properties of Valdieri Marble - NW Italy," *Int. J. Rock Mech. Min. Sci.*, vol. 116, no. October 2018, pp. 75–86, 2019.
- [40] R. Fort, M. J. Varas, M. Alvarez de Buergo, and D. Martin-Freire, "Determination of anisotropy to enhance the durability of natural stone," *J. Geophys. Eng.*, vol. 8, no. 3, pp. S132–S144, 2011.
- [41] H. Svahn, "Final Report for the Research and Development Project: Non-destructive Field Tests in Stone Conservation-Field and Laboratory Tests," 2006.
- [42] P. Cuxac and F. Homand, "Propagation d'ondes ultrasoniques dans les roches anisotropes," *Rev. Franç. Géotech.*, vol. 55, no. 59, pp. 49–55, 1992.
- [43] P. V. Sharma, *Environmental and Engineering Geophysics*, First Edit. Cambridge University Press, 1997.

- [44] A. M. Ferrero and P. Marini, "Experimental Studies on the Mechanical Behaviour of two Thermal Cracked Marbles," *Rock Mech. Rock Eng.*, vol. 34, no. 1, pp. 57–66, 2001.
- [45] W. M. Telford, L. P. Geldart, and R. E. Sheriff, *Applied Geophysics*, Second Edi. Cambridge: Press Syndicate of the University of Cambridge, 1990.
- [46] J. M. F. Carvalho, C. I. Carvalho, J. V Lisboa, A. C. Moura, and M. M. Leite, "Portuguese ornamental stones," *Geonovas*, vol. 26, pp. 15–22, 2013.
- [47] J. M. F. Carvalho, "Cartografia Temática do Anticlinal, Zona dos Mármore - Relatório," Éter, Évora, 2008.
- [48] J. Guyader and A. Denis, "Propagation des ondes dans les roches anisotropes sous contrainte évaluation de la qualité des schistes ardoisiers," *Bull. Int. Assoc. Eng. Geol. - Bull. l'Association Int. Géologie l'Ingénieur*, vol. 33, no. 1, pp. 49–55, 1986.
- [49] Y. Ozcelik, N. Careddu, and E. Yilmazkaya, "The effects of freeze-thaw cycles on the gloss values of polished stone surfaces," *Cold Reg. Sci. Technol.*, vol. 82, pp. 49–55, 2012.
- [50] W. Mokrzycki and M. Tatol, "Color difference Delta E - A survey," *Mach. Graph. Vis.*, vol. 20, no. 4, pp. 383–411, 2011.
- [51] European Committee for Standardization, "EN 12525 Natural stone test methods - Determination of water absorption coefficient by capillarity," 1999.
- [52] European Committee for Standardization, "NP EN 1336 2001 Métodos de ensaio para a pedra natural - Determinação das massas volúmicas real e aparente e das porosidades total e aberta."
- [53] M. Jean-Luc, G. Arenso, D. Chapellier, and P. Gaudiani, *Geophysics of Reservoir and Civil Engineering*, 2^o Edition. Paris: Éditions Technip, 1999.
- [54] R. S. Carmichael, *Practical Handbook of Physical Properties of Rocks and Minerals*, 1st ed. CRC Press, 1989.
- [55] J. M. F. Carvalho, J. V. Lisboa, A. C. Moura, C. Carvalho, L. M. O. Sousa, and M. M. Leite, "Evaluation of the portuguese ornamental stone resources," *Key Eng. Mater.*, vol. 548, pp. 3–9, 2013.

Páginas Web:

LNEG, <http://rop.lneg.pt/rop/>, consultado em Março de 2019

LNEG, <http://geoportal.lneg.pt/geoportal/mapas/index.html?lg=pt>, consultado em Setembro de 2019

European Environment Agency, Sulphur Dioxide (SO₂): Annual Mean Concentration in Europe 2017, <http://www.eea.europa.eu/themes/air/interactive/so2>, consultado em Agosto de 2020

BBC news, Notre-Dame fire: Has too much money been given to rebuilt it?, <https://www.bbc.com/news/world-europe-48039770>, consultado em Setembro 2020

8. Anexos

Anexo I - Ficha técnica das amostras da Maroteira e Encostinha.

Anexo II - Resultados do brilho das amostras da Maroteira e da Encostinha.

Anexo III – Resultados da densidade aparente das amostras da Maroteira e Encostinha.

Anexo IV - Resultados da porosidade aberta das amostras da Maroteira e Encostinha.

Anexo V - Resultados do coeficiente de absorção de água por capilaridade das amostras da Maroteira e Encostinha.

Anexo VI - Tempos de percurso das ondas P e S nas amostras da Maroteira.

Anexo VII - Tempos de percurso das ondas P e S nas amostras da Encostinha.

Anexo I – Ficha técnica das amostras da Maroteira e Encostinha

Informação retirada de <http://rop.lneg.pt/rop/>

Designação Comercial	Concelho	Descrição Macroscópica	Minerais Essenciais e Acessórios	Descrição Microscópica	Análise Química		Características Físico-Mecânicas	
Rosa Venado da Maroteira	Vila Viçosa	Mármore de grão médio e cores rosa, rosa-creme ou branca-anilada, com leve venado acastanhado ou acinzentado.	Calcite ~99% Quartzo-vest.	Mármore calcítico de textura granoblástica, com grão médio a fino.	Al ₂ O ₃ ...0,31% CaO.....54,43% Fe ₂ O ₃ (total)...0,12% K ₂ O.....0,16% MgO....0,12%	MnO(vest)....% Na ₂ O.....0,08% P.R. (L.O.I.)..43,46% SiO ₂0,82% TiO ₂0,00%	Resistência mecânica à compressão	920kg/cm ²
Rosa Venado do Olival da Encostinha	Borba	Mármore de cor rosa, com algum branco e vergadas acinzentadas e granulado médio e fino.	Calcite ~90% Dolomite ~10% Quartzo - vest.	Mármore calcítico, algo calcito-dolomítico, de textura granoblástica, com granularidade média e fina.	Al ₂ O ₃ ...0,72% CaO....51,65% Fe ₂ O ₃ (total)...0,28% K ₂ O.....0,22% MgO....2,76%	MnO(vest)....% Na ₂ O.....0,07% P.R. (L.O.I.)..43,25% SiO ₂1,22% TiO ₂ (vest)..%	Resistência mecânica à compressão	930kg/cm ²
							Massa volúmica aparente	2720kg/m ³
							Absorção de água à P. At.N.	0.1%
							Porosidade aberta	0.2%
							Coef. de dilatação linear térmica val.máx	14.2x10 ⁻⁶ perº C
							Resistência mecânica à compressão	930kg/cm ²
							Massa volúmica aparente	2730kg/m ³
							Absorção de água à P. At.N.	0.1%
							Porosidade aberta	0.2%
							Coef. de dilatação linear térmica val.máx	7.2x10 ⁻⁶ perº C

Anexo II

Resultados do brilho das amostras da Maroteira e Encostinha

	60º (GU)				60º (GU)		
	Referência	SO2	Térmico		Referência	SO2	Térmico
M1	2,4	2,1	2,1	E1	2,9	2,2	2,2
M2	2,4	2,0	2,0	E2	2,8	2,0	2,0
M3	2,5	2,1	2,1	E3	2,9	2,0	2,0
M4	2,8	2,1	1,9	E4	2,8	2,0	1,8
M5	2,6	2,1	2,1	E5	2,9	2,2	1,9
M6	2,9	1,9	1,9	E6	2,7	1,9	1,6
M7	2,2	1,9	1,9	E7	2,9	2,1	1,9
M8	2,8	1,7	1,9	E8	2,4	2,0	2,0
M9	2,5	1,9	1,9	E9	2,8	1,8	1,9
M10	2,8	2,0	2,0	E10	2,5	1,5	1,6
M11	2,3	1,7	1,9	E11	2,9	2,4	1,6
M12	2,8	1,8	1,9	E12	2,7	2,3	1,8
M13	2,9	1,9	1,9	E13	2,5	2,1	1,7
M14	2,3	1,7	1,8	E14	2,7	2,1	1,7
M16	2,3	2,0	1,7	E16	2,5	1,9	1,6
M17	2,8	-	2,2	E17	3,3	-	1,9
M18	2,8	-	2,1	E18	2,9	-	2,0
M19	3,0	-	2,2	E19	3,3	-	2,5
M20	2,8	-	2,0	E20	2,6	-	2,3
M21	2,7	-	2,0	E21	2,5	-	2,3
M22	2,7	-	2,3	E22	3,0	-	1,9
M23	3,3	-	2,1	E23	2,7	-	2,0
M24	2,4	-	2,0	E24	2,9	-	2,3
M25	2,5	-	2,4	E25	2,7	-	1,5
M26	3,0	-	2,2	E26	2,5	-	1,9
M27	2,3	-	1,8	E27	2,9	-	2,1
M28	3,2	-	2,0	E28	2,5	-	2,1
M29	2,2	-	1,8	E29	2,3	-	2,3
M30	2,1	-	2,0	E30	2,6	-	1,9
M31	2,3	-	1,9	E31	2,4	-	2,2
M32	2,7	-	2,4	E32	2,5	-	1,8

Anexo III – Resultados da densidade aparente das amostras da Maroteira e Encostinha

	Peso (g)	V. agua (ml)	Referência ρ (kg/m ³)	Peso (g)	V. agua (ml)	SO2 ρ (kg/m ³)	Peso (g)	V. agua (ml)	Térmico ρ (kg/m ³)
M1	353,21	131,25	2691,12	352,15	128,13	2748,49	351,58	131,25	2678,70
M2	375,73	137,5	2732,58	374,57	137,50	2724,15	374,13	137,50	2720,95
M3	376,90	137,5	2741,09	375,81	140,63	2672,43	375,34	140,63	2669,08
M4	376,33	140,625	2676,12	375,15	140,63	2667,73	374,83	140,63	2665,46
M5	350,77	131,25	2672,53	349,69	128,13	2729,29	349,11	131,25	2659,89
M6	371,31	140,625	2640,43	370,17	134,38	2754,75	369,76	140,63	2629,40
M7	361,81	137,5	2631,35	360,7	128,13	2815,22	360,2	137,50	2619,64
M8	355,87	131,25	2711,39	354,74	125,00	2837,92	354,35	131,25	2699,81
M9	371,47	137,5	2701,60	370,3	131,25	2821,33	369,65	140,63	2628,62
M10	348,50	131,25	2655,24	347,45	125,00	2779,60	346,93	131,25	2643,28
M11	358,90	134,375	2670,88	357,78	125,00	2862,24	357,27	134,38	2658,75
M12	349,18	131,25	2660,42	348,06	128,13	2881,33	347,59	131,25	2648,30
M13	351,40	131,25	2677,33	350,3	134,38	2774,10	349,71	134,38	2602,49
M14	362,32	134,375	2696,33	361,17	137,50	2748,65	360,59	137,50	2622,47
M16	373,78	137,5	2718,40	372,62	140,63	2641,92	372,07	140,63	2645,83
E1	372,91	131,25	2841,22	371,8	140,625	2643,91	371,25	140,625	2640,00
E2	373,18	134,375	2777,15	372,03	140,625	2645,55	371,48	137,5	2701,67
E3	371,70	137,5	2703,27	370,58	137,5	2695,13	370,02	137,5	2691,05
E4	369,80	140,625	2629,69	368,69	134,375	2743,74	368,36	140,625	2619,45
E5	370,53	137,5	2694,76	369,4	131,25	2814,48	368,96	137,5	2683,35
E6	382,66	143,75	2661,98	381,51	137,5	2774,62	380,77	143,75	2648,83
E7	370,36	137,5	2693,53	369,17	131,25	2812,72	368,79	137,5	2682,11
E8	373,96	134,375	2782,96	372,77	134,375	2774,10	372,24	137,5	2707,20
E9	379,09	140,625	2695,75	377,94	137,5	2748,65	377,31	143,75	2624,77
E10	378,21	137,5	2750,62	377,1	134,375	2806,33	376,3	140,625	2675,91
E11	372,66	137,5	2710,25	371,52	137,5	2701,96	370,45	140,625	2634,31
E12	373,40	137,5	2715,64	372,27	137,5	2707,42	371,85	140,625	2644,27
E13	379,08	137,5	2756,95	377,96	140,625	2687,72	377,27	140,625	2682,81
E14	375,32	137,5	2729,60	374,19	137,5	2721,38	373,43	140,625	2655,50
E16	373,86	134,375	2782,21	372,69	137,5	2710,47	372,02	143,75	2587,97

Anexo III

Resultados da densidade aparente das amostras da Maroteira e Encostinha

	Peso (g)	V. agua (ml)	Referência ρ (kg/m ³)	Peso (g)	V. agua (ml)	SO2 ρ (kg/m ³)		Peso (g)	V. agua (ml)	Referência ρ (kg/m ³)	Peso (g)	V. agua (ml)	SO2 ρ (kg/m ³)
M17	351,96	134,375	2619,24	350,44	137,50	2548,65	E17	379,60	137,5	2760,73	378,06	143,75	2629,98
M18	371,05	137,5	2698,55	369,54	140,63	2627,84	E18	374,18	134,375	2784,60	372,69	137,50	2710,47
M19	368,38	137,5	2679,13	366,95	137,50	2668,73	E19	372,08	137,5	2706,04	370,62	140,63	2635,52
M20	376,06	140,625	2674,20	374,61	140,63	2663,89	E20	372,68	140,625	2650,17	371,22	143,75	2582,40
M21	377,05	140,625	2681,24	375,46	140,63	2669,94	E21	375,31	140,625	2668,87	373,7	140,63	2657,42
M22	361,29	131,25	2752,69	359,66	137,50	2615,71	E22	370,69	137,5	2695,93	369,12	134,38	2746,94
M23	378,37	137,5	2751,78	376,78	143,75	2621,08	E23	361,03	134,375	2686,73	359,39	140,63	2555,66
M24	362,01	134,375	2694,03	360,52	134,38	2682,94	E24	371,08	137,5	2698,76	369,62	140,63	2628,41
M25	374,60	134,375	2787,72	373,3	140,63	2654,58	E25	376,01	137,5	2734,62	374,71	143,75	2606,68
M26	362,37	131,25	2760,91	361,14	134,38	2687,55	E26	370,58	134,375	2757,80	369,31	140,63	2626,20
M27	378,19	137,5	2750,47	376,93	140,63	2680,39	E27	376,70	140,625	2678,76	375,45	137,50	2730,55
M28	357,09	131,25	2720,69	355,87	134,38	2674,53	E28	371,59	137,5	2702,47	370,34	140,63	2633,53
M29	369,37	134,375	2748,80	367,67	137,50	2688,15	E29	373,80	137,5	2718,55	371,78	140,63	2643,77
M30	341,18	125	2729,44	339,45	131,25	2854,93	E30	368,91	134,375	2745,38	367,27	137,50	2671,05
M31	371,62	134,375	2765,54	369,54	137,50	2685,89	E31	373,13	137,5	2713,67	371,4	137,50	2701,09
M32	362,29	134,375	2696,11	360,77	137,50	2730,55	E32	377,98	140,625	2687,86	376,46	143,75	2618,85

Anexo IV

Resultados da porosidade aberta das amostras da Maroteira e Encostinha

Amostra	Referência				SO2				Térmico			
	Massa seca (g)	Massa saturada (g)	Massa hidrostática (g)	po (%)	Massa seca (g)	Massa saturada (g)	Massa hidrostática (g)	po (%)	Massa seca (g)	Massa saturada (g)	Massa hidrostática (g)	po (%)
M1	352,14	352,44	222,74	0,23	352,15	352,37	222,51	0,17	351,69	355,08	221,96	2,55
M2	374,58	374,92	236,80	0,25	374,57	374,76	236,58	0,14	374,21	378,45	235,97	2,98
M3	375,77	376,08	237,55	0,22	375,80	376,00	237,34	0,14	375,37	379,49	236,70	2,89
M4	375,17	375,45	237,17	0,20	375,13	375,37	236,96	0,17	374,88	378,76	236,50	2,73
M5	349,71	349,99	221,18	0,22	349,67	349,88	220,99	0,16	349,18	352,39	220,35	2,43
M6	370,18	370,46	234,05	0,21	370,14	370,35	235,00	0,16	369,76	373,70	233,11	2,80
M7	360,72	361,02	228,12	0,23	360,67	360,97	227,86	0,23	360,28	363,64	227,34	2,47
M8	354,74	354,93	224,24	0,15	354,66	354,89	224,11	0,18	354,40	357,72	223,61	2,48
M9	370,31	370,55	234,12	0,18	370,19	370,44	233,95	0,18	369,67	374,67	233,07	3,53
M10	347,47	347,73	219,66	0,20	347,40	347,54	219,39	0,11	347,00	351,36	218,89	3,29
M11	357,80	357,96	226,14	0,12	357,76	357,94	226,07	0,14	357,34	361,70	225,45	3,20
M12	348,11	348,27	220,16	0,12	348,03	348,18	220,00	0,12	347,61	351,51	219,43	2,95
M13	350,29	350,41	221,45	0,09	350,27	350,40	221,29	0,10	349,82	354,18	220,67	3,27
M14	361,12	361,49	228,48	0,28	361,12	361,29	228,26	0,13	360,71	364,68	227,59	2,90
M16	372,54	372,89	235,61	0,25	372,59	372,81	235,34	0,16	372,16	376,84	234,67	3,29

Anexo IV

Resultados da porosidade aberta das amostras da Maroteira e Encostinha

Amostra	Referência				Térmico			
	Massa seca (g)	Massa saturada (g)	Massa hidrostática (g)	po (%)	Massa seca (g)	Massa saturada (g)	Massa hidrostática (g)	po (%)
M17	350,85	351,10	222,06	0,19	350,49	353,57	221,29	2,33
M18	369,85	370,15	233,90	0,22	369,51	373,23	233,01	2,65
M19	367,21	367,51	232,22	0,22	366,96	370,79	231,36	2,75
M20	374,85	375,15	237,02	0,22	374,63	378,46	236,29	2,69
M21	375,78	376,18	237,63	0,29	375,55	379,4	236,8	2,70
M22	360,09	360,42	227,71	0,25	359,83	363,23	226,91	2,49
M23	377,13	377,49	238,46	0,26	376,79	380,76	237,68	2,77
M24	360,84	361,26	228,16	0,32	360,61	363,91	227,56	2,42
M25	373,37	373,85	236,16	0,35	372,77	377,46	235,1	3,29
M26	361,19	361,62	228,39	0,32	360,76	365,29	227,54	3,29
M27	376,97	377,45	238,38	0,35	375,98	380,5	236,97	3,15
M28	355,94	356,31	225,20	0,28	355,61	359,37	224,56	2,79
M29	368,19	368,56	232,89	0,27	367,80	372,15	232,07	3,11
M30	340,05	340,36	215,01	0,25	339,62	343,57	214,27	3,05
M31	370,41	370,89	234,17	0,35	369,69	374,39	233,08	3,33
M32	361,13	361,51	228,37	0,29	360,86	364,72	227,85	2,82

Anexo IV

Resultados da porosidade aberta das amostras da Maroteira e Encostinha

Amostra	Referência				SO2				Térmico			
	Massa seca (g)	Massa saturada (g)	Massa hidrostática (g)	po (%)	Massa seca (g)	Massa saturada (g)	Massa hidrostática (g)	po (%)	Massa seca (g)	Massa saturada (g)	Massa hidrostática (g)	po (%)
E1	371,83	372,02	235,26	0,14	371,76	371,93	235,07	0,12	371,37	374,70	234,42	2,37
E2	372,08	372,30	235,32	0,16	372,02	372,24	235,09	0,16	371,63	375,22	234,46	2,55
E3	370,52	370,72	234,44	0,15	370,57	370,78	234,22	0,15	370,17	373,52	233,64	2,39
E4	368,67	368,86	233,15	0,14	368,65	368,86	232,90	0,15	368,40	371,83	232,45	2,46
E5	369,42	369,61	233,71	0,14	369,39	369,59	233,45	0,15	369,02	372,60	232,76	2,56
E6	381,51	381,71	241,71	0,14	381,48	381,66	241,47	0,13	380,86	384,65	240,57	2,63
E7	369,24	369,45	233,53	0,15	369,09	369,36	233,36	0,20	368,86	372,38	232,67	2,52
E8	372,81	373,06	235,86	0,18	372,69	372,94	235,68	0,18	372,31	375,40	235,03	2,20
E9	377,88	378,26	239,10	0,27	377,92	378,11	238,91	0,14	377,38	381,97	238,18	3,19
E10	376,99	377,36	238,85	0,27	377,06	377,24	238,56	0,13	376,44	380,64	237,71	2,94
E11	371,46	371,80	235,37	0,25	371,49	371,68	235,10	0,14	370,62	374,70	234,00	2,90
E12	372,21	372,56	235,36	0,26	372,24	372,42	235,08	0,13	371,87	376,30	234,59	3,13
E13	377,90	378,24	239,42	0,24	377,95	378,18	239,12	0,17	377,44	381,62	238,39	2,92
E14	374,11	374,44	236,93	0,24	374,16	374,38	236,64	0,16	373,62	377,95	235,84	3,05
E16	372,64	372,98	235,89	0,25	372,68	372,85	235,59	0,12	372,23	376,57	234,88	3,06

Anexo IV

Resultados da porosidade aberta das amostras da Maroteira e Encostinha

Amostra	Referência				Térmico			
	Massa seca (g)	Massa saturada (g)	Massa hidrostática (g)	po (%)	Massa seca (g)	Massa saturada (g)	Massa hidrostática (g)	po (%)
E17	378,36	378,62	239,46	0,19	378,11	381,56	238,63	2,41
E18	372,96	373,33	236,02	0,27	372,65	376,38	235,08	2,64
E19	370,86	371,24	234,56	0,28	370,57	373,95	233,75	2,41
E20	371,32	371,76	234,89	0,32	371,18	374,49	234,24	2,36
E21	374,06	374,35	236,63	0,21	373,82	377,17	235,91	2,37
E22	369,48	369,77	233,79	0,21	369,22	373,00	232,89	2,70
E23	359,88	360,23	227,86	0,26	359,53	362,95	227,01	2,52
E24	369,89	370,36	233,87	0,34	369,66	373,15	233,27	2,49
E25	374,79	375,19	237,16	0,29	374,42	378,83	236,36	3,10
E26	369,38	369,74	233,65	0,26	368,96	373,23	232,82	3,04
E27	375,50	375,80	237,60	0,22	374,87	379,36	236,63	3,15
E28	370,40	370,79	234,43	0,29	370,14	373,72	233,71	2,56
E29	372,55	372,98	235,85	0,31	371,95	375,87	234,97	2,78
E30	367,75	368,19	232,62	0,32	367,42	371,86	231,88	3,17
E31	371,91	372,30	235,37	0,28	371,56	375,61	234,62	2,87
E32	376,75	377,16	238,41	0,30	376,55	380,55	237,81	2,80

Anexo V

Resultados do coeficiente de absorção de água por capilaridade das amostras da Maroteira e Encostinha

Amostras de referência																
t ^{0,5}	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11	M12	M13	M14	M16	
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
42,4	46,4	37,4	70,5	40,9	42,9	49,0	63,6	53,5	33,9	22,9	26,7	30,4	23,1	30,6	56,2	
60,0	50,3	44,9	51,9	44,6	50,6	52,8	63,6	61,2	37,6	38,2	38,1	53,2	38,5	30,6	63,7	
122,5	54,2	44,9	44,5	48,4	46,7	98,0	48,6	61,2	45,1	38,2	53,4	45,6	34,6	42,0	63,7	
134,2	46,4	29,9	51,9	55,8	62,3	75,4	63,6	65,0	45,1	45,9	64,8	64,6	26,9	30,6	59,9	
148,0	61,9	44,9	55,6	55,8	66,2	64,1	74,8	68,8	41,4	45,9	45,8	57,0	42,3	38,2	71,1	
153,0	77,4	48,6	59,4	55,8	66,2	56,5	52,4	53,5	52,7	61,2	76,3	68,4	30,8	38,2	59,9	
158,7	73,5	48,6	51,9	55,8	58,4	56,5	78,6	68,8	64,0	53,5	64,8	64,6	30,8	38,2	86,1	
164,3	69,6	52,3	63,1	55,8	58,4	60,3	71,1	68,8	56,4	57,3	64,8	64,6	34,6	45,9	78,6	
C1(g/m ² .s ^{0,5})	0,47	0,29	0,38	0,34	0,38	0,34	0,46	0,48	0,27	0,30	0,37	0,33	0,22	0,24	0,42	

Amostras de referência																
t ^{0,5}	M17	M18	M19	M20	M21	M22	M23	M24	M25	M26	M27	M28	M29	M30	M31	M32
0,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
42,4	54,15	46,42	58,02	61,89	61,89	65,76	42,55	46,42	42,55	50,29	42,55	42,55	69,63	77,36	81,23	69,63
60,0	73,49	73,49	61,89	69,63	73,49	61,89	50,29	46,42	42,55	42,55	46,42	46,42	54,15	65,76	131,52	69,63
122,5	58,02	65,76	119,91	58,02	69,63	73,49	46,42	54,15	54,15	58,02	58,02	54,15	69,63	77,36	108,31	73,49
134,2	77,36	65,76	73,49	54,15	88,97	88,97	85,10	65,76	85,10	65,76	69,63	61,89	69,63	81,23	104,44	77,36
148,0	65,76	81,23	77,36	69,63	100,57	85,10	81,23	65,76	73,49	61,89	65,76	77,36	69,63	88,97	116,04	85,10
153,0	77,36	88,97	96,70	85,10	88,97	96,70	73,49	69,63	77,36	85,10	77,36	73,49	77,36	85,10	108,31	85,10
158,7	88,97	77,36	96,70	81,23	100,57	104,44	88,97	81,23	92,84	77,36	77,36	77,36	88,97	81,23	123,78	158,59
164,3	88,97	77,36	96,70	81,23	100,57	104,44	88,97	81,23	92,84	77,36	77,36	77,36	73,49	77,36	108,31	150,86
C1(g/m ² .s ^{0,5})	0,55	0,52	0,62	0,51	0,63	0,64	0,53	0,42	0,53	0,43	0,44	0,45	0,54	0,54	0,70	0,90

Anexo V

Resultados do coeficiente de absorção de água por capilaridade das amostras da Maroteira e Encostinha

Amostras de referência															
t ^{0,5}	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11	E12	E13	E14	E16
0,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
42,4	15,05	33,65	37,64	38,15	34,05	14,77	41,04	44,77	62,98	37,46	60,80	64,36	51,79	64,40	49,22
60,0	26,34	44,86	52,69	41,96	52,97	33,23	44,77	48,51	88,91	37,46	53,20	68,14	62,88	60,61	60,57
122,5	26,34	48,60	63,98	45,78	56,75	51,70	44,77	55,97	70,39	41,20	57,00	71,93	62,88	60,61	53,00
134,2	37,62	41,12	75,28	53,41	49,19	59,08	44,77	100,74	74,09	33,71	57,00	83,29	59,18	49,24	60,57
148,0	37,62	48,60	86,57	68,66	64,32	77,54	55,97	67,16	85,21	41,20	57,00	87,07	59,18	60,61	60,57
153,0	41,39	52,34	86,57	64,85	52,97	62,77	63,43	52,24	85,21	33,71	53,20	106,00	55,48	53,03	60,57
158,7	30,10	56,08	90,33	72,48	68,10	62,77	70,89	52,24	111,14	52,44	57,00	106,00	48,09	49,24	56,79
164,3	33,86	48,60	82,80	72,48	60,54	66,47	52,24	52,24	103,73	37,46	57,00	102,22	51,79	49,24	60,57
C1(g/m ² .s ^{0,5})	0,20	0,31	0,48	0,36	0,30	0,42	0,38	0,36	0,49	0,30	0,39	0,55	0,44	0,39	0,46

Amostras de referência																
t ^{0,5}	E17	E18	E19	E20	E21	E22	E23	E24	E25	E26	E27	E28	E29	E30	E31	E32
0,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
42,4	73,49	69,23	53,85	46,15	46,15	34,62	50,29	84,62	53,85	84,62	53,85	61,54	61,89	81,23	61,89	81,23
60,0	77,36	57,69	61,54	57,69	57,69	46,15	69,63	88,46	69,23	88,46	69,23	103,85	61,89	100,57	65,76	77,36
122,5	73,49	76,92	69,23	61,54	61,54	46,15	58,02	84,62	50,00	80,77	73,08	100,00	73,49	77,36	73,49	77,36
134,2	119,91	80,77	76,92	69,23	69,23	69,23	92,84	100,00	69,23	115,38	92,31	100,00	92,84	77,36	85,10	77,36
148,0	108,31	96,15	76,92	69,23	69,23	65,38	88,97	103,85	88,46	115,38	88,46	103,85	92,84	112,18	88,97	112,18
153,0	104,44	84,62	84,62	76,92	80,77	73,08	85,10	100,00	100,00	119,23	103,85	111,54	123,78	108,31	85,10	108,31
158,7	96,70	100,00	80,77	73,08	76,92	57,69	100,57	100,00	84,62	115,38	92,31	103,85	100,57	139,25	73,49	108,31
164,3	96,70	100,00	80,77	73,08	76,92	57,69	100,57	100,00	84,62	115,38	92,31	103,85	88,97	123,78	69,63	108,31
C1(g/m ² .s ^{0,5})	0,64	0,54	0,46	0,42	0,44	0,41	0,56	0,64	0,61	0,77	0,57	0,77	0,64	0,77	0,57	0,66

Anexo V

Resultados do coeficiente de absorção de água por capilaridade das amostras da Maroteira e Encostinha

Amostras após exposição continua a SO2															
t ^{0,5}	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11	M12	M13	M14	M16
0,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
30,0	30,95	85,97	40,81	38,96	38,96	22,62	48,64	45,87	60,20	57,33	49,57	49,37	61,91	72,61	29,95
42,4	42,55	89,70	37,10	35,06	35,06	30,16	41,15	45,87	48,91	45,87	45,76	37,98	50,31	68,79	33,70
60,0	38,68	63,54	44,52	38,96	38,96	37,70	44,90	49,70	37,62	49,69	64,82	56,96	65,78	68,79	33,70
73,5	30,95	37,38	40,81	38,96	38,96	30,16	44,90	49,70	33,86	42,04	61,01	45,57	50,31	64,96	37,44
84,9	30,95	56,06	44,52	42,85	42,85	41,47	59,86	76,46	52,67	61,15	68,64	56,96	69,65	72,61	37,44
103,9	42,55	48,59	40,81	38,96	38,96	30,16	41,15	45,87	37,62	45,87	61,01	56,96	58,05	61,14	33,70
112,2	38,68	44,85	55,64	31,17	31,17	45,24	44,90	57,34	60,20	53,51	72,45	64,56	61,91	68,79	37,44
120,0	54,15	59,80	44,52	42,85	42,85	41,47	52,38	68,81	60,20	72,62	57,20	56,96	61,91	72,61	48,67
134,16	46,42	59,80	48,23	50,64	50,64	52,78	48,64	72,64	63,96	64,98	64,82	64,56	65,78	80,25	37,44
C1(g/m ² .s ^{0,5})	0,31	0,44	0,32	0,38	0,30	0,30	0,31	0,38	0,39	0,42	0,52	0,42	0,43	0,51	0,29

Anexo V

Resultados do coeficiente de absorção de água por capilaridade das amostras da Maroteira e Encostinha

Amostras após exposição contínua a SO ₂															
t ^{0,5}	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11	E12	E13	E14	E16
0,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	33,70
30,0	23,21	41,11	44,52	48,36	23,37	52,78	41,15	34,41	41,39	30,58	26,69	34,18	34,83	34,39	33,70
42,4	19,34	41,11	48,23	59,51	38,96	37,70	29,93	30,58	33,86	42,04	41,95	37,98	23,22	38,21	29,95
60,0	27,08	41,11	44,52	55,79	31,17	41,47	33,67	30,58	37,62	42,04	38,13	34,18	30,96	34,39	33,70
73,5	34,81	41,11	40,81	44,64	31,17	45,24	33,67	30,58	30,10	45,87	38,13	37,98	30,96	34,39	29,95
84,9	34,81	56,06	48,23	63,23	35,06	41,47	37,41	30,58	37,62	30,58	38,13	34,18	34,83	34,39	29,95
94,9	38,68	52,33	29,68	48,36	42,85	52,78	41,15	49,70	45,15	45,87	38,13	34,18	38,70	34,39	29,95
103,9	38,68	41,11	33,39	44,64	42,85	49,01	41,15	42,05	41,39	22,93	38,13	34,18	42,57	42,04	37,44
112,2	27,08	48,59	37,10	52,08	46,75	56,54	52,38	34,41	56,44	45,87	38,13	37,98	42,57	34,39	41,19
120,0	27,08	52,33	44,52	55,79	54,54	56,54	52,38	49,70	56,44	49,69	41,95	41,77	46,44	38,21	33,70
134,1	34,81	52,33	44,52	55,79	54,54	56,54	52,38	45,87	45,15	42,04	53,38	49,37	46,44	42,04	33,70
C1(g/m ² .s ^{0,5})	0,26	0,37	0,33	0,35	0,31	0,37	0,35	0,32	0,32	0,31	0,31	0,32	0,35	0,28	0,30

Anexo V

Resultados do coeficiente de absorção de água por capilaridade das amostras da Maroteira e Encostinha

Amostras após ensaio térmico															
t ^{0,5}	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11	M12	M13	M14	M16
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,0	0,00	0,0	0,0	0,0	0,0
5,48	594,86	1454,04	727,05	609,29	462,93	716,19	422,82	436,18	1299,72	651,9	746,10	698,6	778,2	562,2	1111,7
7,75	732,14	1617,22	885,42	743,48	570,06	885,13	537,79	556,50	1601,64	819,6	914,81	871,3	1026,2	701,8	1407,1
9,49	838,91	1755,01	1022,19	855,91	646,58	1024,70	611,97	639,23	1712,09	942,5	1068,53	969,0	1167,3	818,8	1558,6
10,95	926,61	1990,70	1144,57	964,71	726,92	1138,55	682,44	718,19	1708,41	1058,0	1196,01	1081,7	1297,0	898,0	1580,7
12,25	1021,94	2088,60	1248,95	1048,13	791,96	1241,39	741,78	774,59	1708,41	1166,0	1330,98	1179,3	1403,8	973,5	-
13,42	1090,58	2117,61	1320,93	1135,17	834,05	1314,85	801,13	842,27	1712,09	1248,0	1432,21	1213,1	1483,9	1033,9	-
14,49	1147,78	2117,61	1346,13	1218,58	887,61	1322,19	879,01	906,20	-	1352,3	1488,45	1254,4	-	1098,0	-
15,49	1178,28	-	1349,72	1262,10	922,04	1325,86	923,52	973,88	-	1438,0	1492,20	1295,7	-	1158,4	-
16,43	1174,47	-	1349,72	1269,36	956,47	1336,88	945,77	1015,24	-	-	1499,70	1325,79	-	1218,78	-
17,32	-	-	-	1269,36	987,082	-	993,99	1056,60	-	-	-	-	-	-	-
18,17	-	-	-	-	1025,34	-	1034,79	1064,12	-	-	-	-	-	-	-
18,97	-	-	-	-	1048,3	-	1049,62	-	-	-	-	-	-	-	-
19,75	-	-	-	-	1082,73	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C1	74,02	153,44	91,89	76,01	48,60	96,29	54,35	58,66	187,50	89,05	101,01	94,57	109,63	68,71	168,91

Anexo V

Resultados do coeficiente de absorção de água por capilaridade das amostras da Maroteira e Encostinha

Amostras após ensaio térmico																
t ^{0,5}	M17	M18	M19	M20	M21	M22	M23	M24	M25	M26	M27	M28	M29	M30	M31	M32
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5,48	388,62	760,08	593,48	692,07	748,09	528,13	821,39	420,97	1052,79	858,08	933,33	577,03	560,86	538,33	1014,48	443,92
7,75	484,81	977,77	832,37	901,90	935,12	670,46	1052,97	503,67	1318,68	1066,10	1204,18	691,68	751,56	747,68	1392,14	619,25
9,49	577,15	1121,67	1011,53	1056,51	1133,14	794,07	1157,91	612,67	1462,40	1229,54	1453,07	924,78	994,60	1005,62	1569,86	753,55
10,95	642,56	-	1168,30	1181,67	1261,49	891,46	1259,22	680,32	1491,15	1385,56	1544,57	1115,85	1117,99	1110,30	-	854,27
12,25	707,98	-	-	-	-	970,11	-	793,09	-	1478,43	-	1222,85	1222,69	1196,28	-	958,72
13,42	758,00	-	-	-	-	1052,52	-	811,88	-	-	-	1276,35	1327,38	1259,83	-	1048,25
14,49	788,78	-	-	-	-	1093,72	-	943,43	-	-	-	-	-	-	-	1122,86
15,49	842,64	-	-	-	-	-	-	1037,40	-	-	-	-	-	-	-	1201,20
16,43	888,82	-	-	-	-	-	-	1090,02	-	-	-	-	-	-	-	1238,51
17,32	927,29	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
18,17	954,23	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
18,97	985,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
19,75	1011,94	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20,49	1050,42	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C1	47,41	120,30	111,20	108,30	115,27	74,72	116,44	56,70	158,38	120,18	155,48	79,46	94,31	91,65	210,74	74,82

Anexo V

Resultados do coeficiente de absorção de água por capilaridade das amostras da Maroteira e Encostinha

Amostras após ensaio térmico															
t ^{0,5}	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11	E12	E13	E14	E16
0,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5,5	427,84	493,55	372,95	469,94	492,81	604,74	421,32	375,92	931,86	692,50	575,55	803,56	602,38	702,80	812,25
7,7	520,05	625,16	472,65	593,03	618,79	756,83	527,56	442,25	1118,95	838,29	709,22	1009,04	747,53	861,85	1068,17
9,5	604,88	716,56	535,42	686,27	696,61	847,36	622,82	501,22	1288,05	954,93	805,77	1130,13	856,40	983,92	1223,94
11,0	660,20	804,30	594,50	742,21	778,12	934,27	696,09	545,45	1399,58	1056,98	906,02	1262,22	1016,07	1080,09	1376,01
12,2	715,53	870,11	649,89	813,08	848,52	999,46	762,03	574,93	1485,93	1133,52	987,71	1379,63	1106,79	1150,37	1442,77
13,4	774,54	935,92	690,51	891,40	922,63	1057,40	827,98	615,47	1518,31	1206,42	1058,26	1471,36	1193,88	1242,84	1461,31
14,5	826,18	1009,03	742,20	951,08	985,62	1111,71	890,26	641,27	1521,91	1286,60	1121,39	1515,40	1255,57	1305,72	1446,48
15,5	866,75	1060,22	775,43	995,83	1033,79	1184,14	963,53	678,12	1525,51	1355,85	1191,94	1504,39	1320,89	1361,21	1453,90
16,4	918,38	1104,09	823,44	1059,24	1096,78	1205,87	1003,83	696,55	1511,12	-	1251,35	-	-	1401,90	1453,90
17,3	958,95	1133,34	867,75	1100,27	1133,84	1234,84	1044,13	722,35	-	-	1307,05	-	-	1412,99	-
18,2	992,15	-	886,21	-	1170,89	-	1091,76	762,89	-	-	-	-	-	1416,69	-
19,0	1025,34	-	934,21	-	-	-	1135,72	792,37	-	-	-	-	-	-	-
19,7	1054,85	-	956,37	-	-	-	1157,70	810,80	-	-	-	-	-	-	-
20,5	-	-	993,29	-	-	-	1172,36	843,97	-	-	-	-	-	-	-
21,2	-	-	1008,06	-	-	-	-	869,77	-	-	-	-	-	-	-
21,9	-	-	1048,68	-	-	-	-	891,88	-	-	-	-	-	-	-
23,2	-	-	1085,61	-	-	-	-	921,36	-	-	-	-	-	-	-
C1	50,19	63,21	44,09	60,45	61,48	67,22	56,11	35,99	128,43	82,819	71,409	106,95	83,629	83,839	119,11

Anexo V

Resultados do coeficiente de absorção de água por capilaridade das amostras da Maroteira e Encostinha

Amostras após ensaio térmico																
t ^{0,5}	E17	E18	E19	E20	E21	E22	E23	E24	E25	E26	E27	E28	E29	E30	E31	E32
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5,48	481,81	627,80	468,02	357,15	391,46	605,32	309,17	405,01	757,17	627,44	693,83	555,97	536,35	641,76	604,27	555,97
7,75	604,97	822,38	584,09	469,93	514,70	735,81	404,59	559,65	937,27	777,88	982,32	666,43	678,88	903,63	783,71	666,43
9,49	695,54	972,91	670,21	575,19	579,95	859,05	534,37	736,38	1084,29	902,63	1201,42	891,03	780,14	1040,10	860,62	891,03
10,95	793,35	1064,69	730,11	620,31	666,94	964,16	633,61	913,12	1216,61	1027,39	1457,04	1075,12	937,67	1165,50	933,87	1075,12
12,25	865,80	1163,82	808,74	699,25	728,56	1058,40	793,92	994,12	1437,15	1232,86	1551,98	1178,21	1023,94	1254,02	1010,77	1178,21
13,42	934,63	-	864,90	751,89	782,93	1120,02	919,88	1104,58	-	1361,29	1559,29	1229,76	1087,70	1342,54	1058,38	1229,76
14,49	970,86	-	917,32	808,28	837,30	1196,14	961,87	-	-	-	-	1244,49	1140,21	-	1135,29	-
15,49	1025,19	-	969,74	857,15	888,04	-	-	-	-	-	-	-	1192,72	-	1179,23	-
16,43	1075,91	-	1010,92	898,50	938,79	-	-	-	-	-	-	-	1241,48	-	1234,17	-
17,32	-	-	1063,34	943,62	993,16	-	-	-	-	-	-	-	1271,49	-	1274,45	-
18,17	-	-	1093,30	981,21	1029,40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
18,97	-	-	1126,99	1015,04	1058,40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
19,75	-	-	-	1052,64	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C1	63,10	94,87	56,09	51,68	53,88	80,04	60,65	68,95	105,59	86,55	124,18	73,84	67,19	100,04	68,50	93,84

Anexo VI

Tempos de percurso das ondas P e S nas amostras da Maroteira

	Referência						SO2						Térmico					
	tp (us)			ts (us)			tp (us)			ts (us)			tp (us)			ts (us)		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
M1	11,18	11,46	11,90	19,21	19,33	20,00	11,56	11,92	12,28	19,36	18,90	19,58	42,84	46,13	52,06	71,34	73,48	74,28
M2	12,86	11,02	10,90	22,04	19,48	18,54	13,72	11,72	11,60	19,95	20,31	20,17	125,66	61,24	67,28	183,70	89,70	107,48
M3	12,83	10,75	11,19	20,89	18,47	19,07	11,36	10,28	10,60	19,03	18,73	18,33	115,28	57,04	58,84	168,70	103,08	105,70
M4	13,27	11,07	11,39	21,20	19,31	18,06	14,24	11,72	12,20	20,71	20,62	18,91	113,68	58,84	60,84	156,70	86,70	87,70
M5	10,91	10,19	10,67	17,58	17,00	17,48	11,72	10,80	11,44	18,52	18,50	18,82	47,24	37,64	35,44	68,68	57,94	54,70
M6	12,19	10,63	11,11	20,17	18,26	19,03	12,92	11,20	11,56	19,80	18,91	19,44	99,24	59,28	56,64	157,70	88,28	84,28
M7	10,75	10,78	11,39	18,58	19,45	19,05	11,28	11,68	12,24	18,29	18,82	19,50	36,04	42,16	49,32	52,16	65,08	70,56
M8	10,80	10,72	10,03	18,85	18,69	17,17	11,24	11,64	10,72	18,90	19,14	18,55	42,47	50,99	41,48	60,16	78,16	61,36
M9	10,93	12,01	11,29	18,73	19,01	18,45	11,20	11,52	11,04	18,56	19,15	18,43	85,12	167,12	80,77	147,40	210,40	145,36
M10	11,37	10,41	10,33	18,85	18,49	18,25	12,36	10,80	10,80	19,04	18,64	18,44	76,56	52,36	52,09	111,20	106,20	124,48
M11	11,09	11,05	10,53	19,21	18,88	18,74	12,04	11,56	11,00	19,36	18,98	18,90	57,96	59,98	56,38	88,96	91,68	90,92
M12	10,57	10,93	11,25	18,65	17,77	18,20	11,24	11,28	11,40	18,50	18,22	18,46	43,58	39,05	46,70	68,12	60,92	72,52
M13	10,37	11,25	11,29	18,21	18,33	18,89	10,16	10,48	10,36	18,26	18,07	18,99	51,50	64,30	65,30	78,92	103,32	99,32
M14	10,93	11,01	10,49	18,22	18,46	18,42	11,64	11,72	10,96	18,59	19,02	18,58	45,73	43,22	36,82	67,32	61,72	52,92
M16	10,45	11,65	10,89	18,80	18,88	18,79	10,68	11,52	10,88	18,90	19,24	18,33	73,02	125,24	71,62	125,32	197,40	108,40

Anexo VI

Tempos de percurso das ondas P e S nas amostras da Maroteira

	Referência						Térmico					
	tp (us)			ts (us)			tp (us)			ts (us)		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
M17	10,77	10,67	10,59	18,65	18,93	18,63	36,14	36,05	34,92	57,76	56,68	52,28
M18	10,15	10,95	10,35	18,75	18,59	18,79	49,56	76,32	44,08	78,56	125,44	79,40
M19	10,47	11,19	10,43	19,23	18,90	19,34	55,56	88,72	50,36	89,36	128,16	89,36
M20	10,31	11,27	10,35	19,06	19,34	19,30	53,96	94,16	48,16	91,36	141,76	84,96
M21	11,39	13,31	11,71	19,74	22,22	19,85	58,76	111,12	55,12	101,36	174,08	88,00
M22	11,95	12,47	11,55	19,53	19,81	19,49	43,16	54,16	39,36	65,82	80,00	58,80
M23	11,28	12,76	11,12	21,46	22,02	18,61	53,96	96,36	49,96	93,20	129,20	73,00
M24	11,28	11,60	11,00	19,45	19,48	19,17	44,96	48,76	42,16	65,20	71,60	67,20
M25	11,52	12,59	11,16	19,29	19,29	19,05	61,36	126,36	63,52	92,40	175,84	99,80
M26	12,08	11,92	11,56	19,53	19,65	19,05	56,32	60,72	52,56	87,12	97,52	81,12
M27	11,24	13,04	11,32	19,37	19,89	18,53	63,56	130,32	61,96	98,72	198,80	97,12
M28	11,12	11,00	11,80	18,25	18,49	20,81	41,09	35,66	49,62	63,52	56,32	77,12
M29	10,84	11,32	10,92	18,69	18,25	18,61	49,67	74,54	43,34	81,12	115,48	68,32
M30	11,36	10,84	11,32	18,45	18,17	17,93	63,54	43,74	54,94	103,12	71,12	80,48
M31	11,56	13,28	13,25	20,42	22,93	21,30	62,28	119,70	104,50	101,00	0,00	0,00
M32	11,26	12,06	10,78	18,49	18,96	18,64	39,60	59,80	39,11	56,56	90,16	61,36

Anexo VII

Tempos de percurso das ondas P e S nas amostras da Encostinha

	Referência						SO2						Térmico					
	tp (us)			ts (us)			tp (us)			ts (us)			tp (us)			ts (us)		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
E1	11,26	11,56	10,60	19,53	19,57	18,85	11,72	11,88	11,20	19,18	19,30	19,02	43,82	42,02	30,59	67,76	62,96	49,36
E2	13,02	12,01	11,65	23,65	20,57	20,13	13,64	12,64	12,64	20,34	19,64	19,94	49,98	54,24	36,88	78,16	79,28	58,16
E3	11,68	12,16	11,00	19,18	19,90	18,25	10,84	10,96	10,60	18,70	18,76	18,20	38,48	46,37	27,34	56,96	71,76	45,36
E4	11,94	11,82	10,95	20,06	19,54	19,62	12,28	12,08	11,44	19,12	19,08	18,96	58,94	51,40	40,61	87,76	79,76	66,16
E5	11,00	10,90	11,00	19,22	18,69	18,86	11,60	11,52	11,56	19,04	18,80	18,52	57,22	45,13	40,46	86,16	71,76	59,76
E6	11,06	11,12	11,10	18,90	19,22	18,86	11,52	11,52	11,68	18,88	19,00	18,88	38,69	45,86	37,26	58,96	71,76	57,76
E7	12,95	12,78	11,70	21,62	20,94	20,30	13,12	13,44	11,88	20,53	19,88	20,01	66,59	57,44	42,46	99,36	83,36	64,08
E8	11,32	11,56	10,84	19,55	19,22	18,54	11,76	11,84	11,28	18,85	19,21	18,69	31,88	35,68	25,18	48,16	58,08	36,48
E9	12,85	11,69	11,17	19,32	19,37	19,13	12,08	11,44	11,00	19,76	19,48	18,96	79,40	62,90	49,68	123,40	98,96	78,56
E10	10,69	10,97	10,57	18,20	18,44	18,36	10,80	10,76	10,48	18,52	18,48	18,25	41,28	43,74	34,12	64,56	68,96	59,36
E11	10,73	10,69	10,69	18,48	18,32	17,80	11,20	10,96	10,92	18,81	18,65	18,37	38,69	31,18	35,03	57,76	47,76	52,96
E12	12,69	12,25	11,29	19,25	19,41	18,77	11,60	11,60	11,00	19,41	19,73	18,93	72,58	65,17	46,94	108,16	92,56	78,56
E13	11,33	11,25	11,09	18,61	18,68	18,45	11,20	11,12	11,04	18,29	18,73	18,49	41,04	46,51	35,54	60,96	65,76	52,88
E14	10,85	10,97	11,13	18,00	18,30	18,61	11,12	11,12	11,28	18,50	18,90	18,94	50,08	43,60	36,58	80,16	71,76	54,96
E16	10,97	11,29	11,21	18,29	18,85	18,81	11,16	11,44	11,24	18,98	18,62	18,70	59,56	75,92	53,76	92,56	109,36	89,40

Anexo VII

Tempos de percurso das ondas P e S nas amostras da Encostinha

	Referência						Térmico					
	tp (us)			ts (us)			tp (us)			ts (us)		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
E17	11,90	11,96	12,10	18,81	19,37	19,37	49,98	44,15	37,69	75,76	63,36	58,56
E18	11,86	12,04	11,78	19,45	18,96	19,44	53,20	63,00	47,00	78,16	96,96	75,36
E19	12,36	12,30	11,76	20,26	20,37	19,49	46,00	42,76	35,11	68,16	67,48	52,88
E20	11,78	12,72	11,54	19,25	20,67	18,83	43,80	49,00	31,94	70,16	73,76	49,28
E21	12,60	12,70	12,02	20,58	20,81	20,82	48,30	45,18	38,14	69,68	65,88	64,08
E22	11,70	11,56	11,52	19,33	19,53	19,06	52,87	66,36	50,56	77,76	94,16	71,76
E23	11,06	11,30	11,10	18,26	18,34	18,42	37,38	38,36	31,69	56,28	56,68	47,28
E24	12,26	12,86	11,34	19,41	20,37	18,89	50,18	54,38	34,88	70,96	82,48	50,88
E25	11,30	11,50	11,38	18,85	18,89	18,66	61,78	56,78	46,18	89,36	85,68	74,48
E26	12,62	13,26	11,74	20,61	20,49	19,73	54,98	57,58	37,38	86,56	83,04	61,76
E27	11,79	11,69	11,71	19,21	19,33	19,22	63,58	79,38	54,58	100,84	121,36	85,64
E28	11,69	11,69	11,09	19,46	19,62	19,02	43,38	42,18	33,22	67,28	65,53	53,68
E29	10,95	11,61	11,17	18,42	19,22	18,70	39,04	45,24	36,84	60,64	68,68	58,31
E30	12,33	12,21	11,69	19,79	19,50	19,54	69,28	54,08	44,68	107,96	76,58	66,23
E31	12,15	11,63	10,95	19,10	18,27	18,08	52,64	44,04	32,47	77,76	70,08	46,84
E32	11,25	11,45	11,37	18,36	18,96	18,68	56,94	47,94	40,54	82,48	69,28	59,36