

**Consolidação de pedras carbonatadas: Estudo da
potencial compatibilidade de tratamentos baseados em
alcoxisilanos**

Madalena de Almeida Fava Lopes Rucha

Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em

Engenharia Civil

Orientadores:

Prof.^a Doutora Ana Paula Patrício Teixeira Ferreira Pinto França de Santana

Doutor Bruno Monteiro Sena da Fonseca

Júri

Presidente: Prof. Doutor José Alexandre De Brito Aleixo Bogas

Orientador: Prof.^a Doutora Ana Paula Patrício Teixeira Ferreira Pinto França de
Santana

Vogal: Dr. José Delgado Rodrigues

Outubro de 2021

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

À Prof.^a Doutora Ana Paula Ferreira Pinto, minha orientadora, um agradecimento especial por me ter desafiado a realizar esta dissertação, pela orientação, pelos conhecimentos transmitidos e pela disponibilidade, apoio e motivação no decurso deste trabalho.

Ao Doutor Bruno Sena da Fonseca, meu orientador, pela orientação, conhecimentos transmitidos, pela forma generosa com que sempre me ajudou nos ensaios laboratoriais, bem como, na análise de resultados ao longo da dissertação e ainda pela disponibilidade, apoio e motivação ao longo deste trabalho.

À empresa José Raimundo & Filho, Lda pelo fornecimento do mármore.

À Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) pelo financiamento do projeto: Project NanoCStoneH - Innovative nanocomposite for the conservation and consolidation of carbonate stone heritage (PTDC/ECI-EGC/29006/2017), CERIS (UID/ECI/04625/2019) e CQE (UIDB/00100/2020) no âmbito dos quais a presente dissertação foi desenvolvida.

À minha família, em particular aos meus pais, que me deram apoio e incentivo nas horas difíceis e que contribuíram para que este sonho se torna-se realidade. Ao meu irmão, por todo o carinho e pelas suas conversas que me tranquilizavam “o espírito” nos momentos complicados.

Aos amigos de sempre, aos que conheci na faculdade e aos que fazem parte da minha vida de forma especial, que estiveram ao meu lado e me incentivaram, direta ou indiretamente, na elaboração desta dissertação e no meu percurso no Instituto Superior Técnico.

Resumo

A dissertação tem como objetivo contribuir para a avaliação da potencial compatibilidade de tratamentos de consolidação efetuados em duas variedades carbonatadas com presença importante no Património Português, nomeadamente, mármore de Trigaches e Pedra de Ançã, que possuem características bastante distintas muito embora quimicamente sejam predominantemente constituídas por calcite.

Estes tratamentos resultaram da aplicação de produtos consolidantes à base de alcoxilanos e de um produto inorgânico (fosfato de amónio) até à saturação aparente dos suportes e até a franja líquida atingir 10mm de profundidade. A pincelagem foi o procedimento utilizado nos dois tipos de tratamento estudados em pedra sã (Pedra de Ançã) e artificialmente degradada (mármore).

O estudo da potencial compatibilidade dos tratamentos de consolidação foi suportado na caracterização dos materiais pétreos, antes e após o seu tratamento, e baseou-se numa metodologia multicritério que considerou as alterações promovidas pelos tratamentos nas propriedades relacionadas com o transporte de água, na cor das superfícies dos materiais pétreos e ainda na sua tendência para desenvolver crostas superficiais endurecidas no caso da Pedra de Ançã.

Todos os produtos estudados revelaram um maior potencial de incompatibilidade quando aplicados na Pedra de Ançã do que no mármore, reforçando os riscos e dificuldades que têm sido reportados em consolidar calcários muito porosos. Em termos globais, os tratamentos com o produto BS-OH foram os que revelaram maior grau de incompatibilidade seguidos pelos tratamentos com o produto HCl.PEG, enquanto que os tratamentos com o produto HCl.nSiO₂ foram os que manifestaram menor grau de incompatibilidade de entre todos os produtos estudados.

Palavras-chave:

Património Português, Mármore, Calcário, Tratamentos de Consolidação, Compatibilidade.

Abstract

The dissertation aims to contribute to the evaluation of the potential compatibility of consolidation treatments performed on two carbonate varieties with an important presence in the Portuguese Patrimony, Trigaches marble and *Pedra de Ançã*, which have very different characteristics although chemically predominantly constituted of calcite.

These treatments resulted from application of consolidating products based on alkoxysilanes and an inorganic product (ammonium phosphate) until the apparent saturation of the supports and until the liquid fringe reached 10mm depth. Brushing was the procedure used in both types of treatment studied on sound stone (*Pedra de Ançã*) and artificially degraded stone (marble).

The study of the potential compatibility of consolidation treatments was supported on the characterization of the stone materials, before and after their treatment, and was based on a multi-criteria methodology that considered the changes promoted by the treatments in the properties related to water transport, in the color of the stone materials' surfaces and also in their tendency to develop superficial hard crusts in *Pedra de Ançã*.

All the studied products revealed an evident higher potential of incompatibility when applied to the *Pedra de Ançã* than to the marble, reinforcing the risks and difficulties that have been reported in consolidating very porous limestones. In global terms, the treatments with the product BS-OH were the ones that revealed the highest degree of incompatibility, followed by the treatments with the product HCl.PEG, while the treatments with the product HCl.nSiO₂ were the ones that showed the lowest degree of incompatibility among all the products.

Keywords:

Portuguese Heritage, Marble, Limestone, Consolidation Treatments, Compatibility.

Índice

Agradecimentos.....	i
Resumo	iii
Abstract	v
Índice.....	vii
Índice de Figuras	ix
Índice de Tabelas.....	xi
Lista de símbolos e abreviaturas.....	xiii
1. Introdução.....	1
1.1. Enquadramento	1
1.2. Objetivos	2
1.3. Organização do texto.....	2
2. Pedras Carbonatadas.....	3
2.1. Considerações iniciais.....	3
2.2. Algumas variedades utilizadas no Património Português	3
2.3. Mecanismos e formas de degradação	6
2.3.1. Mármore	6
2.3.2. Calcários porosos	8
3. Consolidação de materiais pétreos.....	11
3.1. Considerações iniciais.....	11
3.2. Tratamentos de Consolidação	11
3.3. Produtos consolidantes.....	12
3.4. Avaliação da Compatibilidade.....	14
4. Apresentação e descrição do plano de trabalhos.....	19
4.1. Considerações iniciais.....	19
4.2. Materiais e tratamentos estudados.....	19
4.2.1. Materiais Pétreos	19
4.2.2. Produtos Consolidantes	20
4.2.3. Tratamentos de consolidação.....	21
4.3. Plano Experimental.....	23
4.3.1. Breve descrição do plano de trabalhos.....	23
4.3.2. Descrição dos ensaios realizados	25
5. Resultados e discussão.....	33
5.1. Considerações iniciais.....	33
5.2. Caracterização inicial das variedades pétreas.....	33
5.3. Breve resumo dos tratamentos estudados – análise comparativa.....	36
5.3.1. Mármore	36
5.3.2. Pedra de Ançã	38

5.3.3. Penetração dos produtos – análise comparativa.....	41
5.4. Avaliação do efeito dos tratamentos nas propriedades iniciais dos materiais pétreos.....	42
5.4.1. Mármore	42
5.4.2. Pedra de Ançã	46
5.5. Avaliação da compatibilidade.....	51
5.5.1. Mármore	52
5.5.2. Pedra de Ançã	55
5.5.3. Comparação do potencial de compatibilidade em tratamentos de consolidação em variedades pétreas distintas	58
6. Conclusões e propostas para desenvolvimentos futuros	61
6.1. Conclusões	61
6.2. Desenvolvimentos futuros.....	63
Referências bibliográficas	65

Índice de Figuras

Figura 2.1 - Mármore de Trigaches: Villa Romana de Pisões (Fonte: Sena da Fonseca et al. 2021 ¹) (a) e Torre da Menagem em Beja (Fonte: Lifecooler) (b).	4
Figura 2.2 - Pedra de Ançã: Porta Especiosa – Igreja da Santa Cruz (Fonte: DGPC) (a) e Porta Férrea da Universidade de Coimbra (Fonte: Universidade de Coimbra) (b).	5
Figura 2.3 - Ciclo aquecimento e arrefecimento de um mineral de calcite: mineral de calcite na matriz do mármore (a), contração e dilatação durante o aquecimento (b) e contração e dilatação durante o arrefecimento (c) (adaptado de Siegesmund et al. 2004).	7
Figura 2.4 - Sugaring em progressão numa escultura em mármore (Alemanha) (a), Deformação convexa em mármore: Pedra tumular (França) (b) e Painel de revestimento (USA) (c) (fonte: ICOMOS – ISCS, 2008).	7
Figura 2.5 - Elementos em Pedra de Ançã: Mosteiro da Santa Cruz – cristalização de sais (a) e alveolização (b) e Sé Velha de Coimbra – destacamento em espessura (c) (Fonte: Aires-Barros, 2001).	9
Figura 4.1 - Corte dos blocos e provetes.	19
Figura 4.2 - Envelhecimento artificial do mármore de Trigaches: amostra sã (a) e amostra degradada (b).	20
Figura 4.3 - Esquema ilustrativo do plano de trabalhos adotado na presente dissertação.	24
Figura 4.4 - Passos para a determinação da porosidade aberta, massa volúmica real e aparente.	25
Figura 4.5 - Provetes colocados sobre o geotêxtil durante o ensaio.	27
Figura 4.6 - Provetes impermeabilizados no decorrer do ensaio.	29
Figura 4.7 - Passos para a determinação do coeficiente de permeabilidade ao vapor de água.	30
Figura 4.8 - Coordenadas no sistema CIELAB (a) e Espectro colorímetro (b).	32
Figura 5.1 - Curvas de absorção de água: mármore (a) e Pedra de Ançã (b).	34
Figura 5.2 - Curvas de cinética de secagem: mármore (a) e Pedra de Ançã (b).	35
Figura 5.3 - Coeficientes de permeabilidade ao vapor de água: mármore e Pedra de Ançã.	36
Figura 5.4 - Mármore: Produto absorvido - 1ª aplicação (a) e 2ª aplicação (c); e evolução da franja capilar para a 1ª aplicação (b).	37
Figura 5.5 - Mármore: Evolução da massa - após 1ª aplicação (a) e após 2ª aplicação (b).	37
Figura 5.6 - Mármore: Resíduos secos após 1ª aplicação (todos os produtos), 2ª aplicação e total das duas aplicações (produtos HCl.nHAp, HCl.nSiO ₂ e HCl.PEG).	38
Figura 5.7 - Pedra de Ançã: Produto absorvido – Bloco A2 (a) e Bloco A6 (b); Evolução da franja capilar - Bloco A2 (e) e Bloco A6 (d).	39
Figura 5.8 - Pedra de Ançã: Evolução da massa dos provetes após aplicação do consolidante – Bloco A2 (a) e Bloco A6 (b).	40
Figura 5.9 - Pedra de Ançã: Resíduo seco – Bloco A2 (a) e Bloco A6 (b).	40
Figura 5.10 - Mármore: Curvas de absorção de água (a), coeficiente de absorção de água (b) e integrais das curvas de absorção de água por capilaridade para o instante 100 seg0.5 (c).	43

Figura 5.11 - Mármore: curva de secagem (a) e índice de secagem para o instante 500horas (b).	44
Figura 5.12 - Mármore: coeficiente de permeabilidade ao vapor de água.....	45
Figura 5.13 - Mármore: valores L^* e C^* (a), valores b^* e a^* (b), Diferença total de cor em relação aos provetes são (c).....	46
Figura 5.14 - Pedra de Ançã: curvas de absorção de água – Bloco A2 (a) e Bloco A6 (b); coeficiente de absorção de água - Bloco A2 (c) e Bloco A6 (d); integrais das curvas de absorção de água por capilaridade para o instante – Bloco A2: $100\text{seg}^{0,5}$ (e) e Bloco A6: $55\text{seg}^{0,5}$	47
Figura 5.15 - Pedra de Ançã: curva de secagem: Bloco A2 (a) e Bloco A6 (b) e índice de secagem: Bloco A2 para o instante 700horas (c) e Bloco A6 para o instante 1000horas (d).....	49
Figura 5.16 - Pedra de Ançã: coeficiente de permeabilidade ao vapor de água: Bloco A2 (a) e Bloco A6 (b).....	50
Figura 5.17 - Pedra de Ançã: valores L^* e C^* : Bloco A2 (a) e Bloco A6 (b); valores b^* e a^* : Bloco A2 (c) e Bloco A6 (d); Diferença total de cor: Bloco A2 (e) e Bloco A6 (f).....	51
Figura 5.18 - Tratamentos aplicados em mármore degradado - Grau de incompatibilidade (ID).	55
Figura 5.19 - Grau de incompatibilidade para os provetes de Pedra de Ançã (ID).....	58
Figura 5.20 - Grau de incompatibilidade para os tratamentos de consolidação até à saturação aparente no mármore são e na Pedra de Ançã.	59

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 - Características do mármore de Trigaches (adaptado de Casal Moura e Carvalho, 2007).	4
Tabela 2.2 - Características da Pedra de Ançã (adaptado de Ferreira Pinto, 2002).	6
Tabela 3.1 - Indicadores de compatibilidade aplicados a tratamentos de consolidação (adaptado de Delgado Rodrigues e Grossi, 2007).	17
Tabela 4.1 - Características dos produtos consolidantes utilizados (adaptado de Sena da Fonseca et al. 2021 ³).	21
Tabela 4.2 - Número de provetes utilizados em cada ensaio.	24
Tabela 5.1 - Valor médio e desvio padrão da porosidade aberta (P), massa volúmica aparente e real (<i>Mvol.aparente</i> e <i>Mvol.real</i>), absorção de água após 48 horas de imersão em água (W_{48}) e o coeficiente de saturação (CS) das variedades pétreas em estudo (n=número de provetes).	33
Tabela 5.2 - Valor médio e desvio padrão do coeficiente de absorção de água por capilaridade (CC) e índice de secagem (IS) das variedades pétreas em estudo (n=número de provetes).	35
Tabela 5.3 - Valores médios das velocidades das franjas capilares dos produtos consolidantes e penetração média máxima considerando número total de provetes tratados (n=6 ou 8); Número de provetes em que o consolidante alcançou a máxima profundidade (30 mm) (n_{max}) e número total de provetes tratados (n).	41
Tabela 5.4 - Tratamentos aplicados em mármore degradado - Valores dos indicadores de compatibilidade tomando como referência as características dos provetes degradados não tratados.	53
Tabela 5.5 - Tratamentos aplicados em mármore degradado - Valores dos indicadores de compatibilidade tomando como referência as características dos provetes são não tratados.	54
Tabela 5.6 - Tratamentos aplicados em mármore degradado - Classificação dos indicadores de compatibilidade (Cn) e grau de incompatibilidade (ID).	54
Tabela 5.7 - Tratamentos aplicados em Pedra de Ançã sã - Valores dos indicadores de compatibilidade.	56
Tabela 5.8 - Tratamentos aplicados em Pedra de Ançã sã - Classificação dos indicadores de compatibilidade (Cn) e Grau de incompatibilidade (ID).	57

Lista de símbolos e abreviaturas

Símbolos

Latinas maiúsculas

C^* - croma;

CC – Coeficiente de capilaridade;

C_C^* - croma dos provetes tratados;

C_n – classificação dos indicadores de compatibilidade;

C_R^* - croma dos provetes de referência;

CS – Coeficiente de saturação;

Hr_e – humidade relativa no exterior das células;

Hr_i – humidade relativa no interior das células;

ID_n – grau de incompatibilidade;

L^* - coordenada cromática, eixo preto-branco;

L_C^* - coordenada cromática dos provetes tratados, eixo preto-branco;

L_R^* - coordenada cromática dos provetes de referência, eixo preto-branco;

M_i – quantidade de água ao fim do instante i ;

$M_{vol.aparente}$ – massa volúmica aparente;

$M_{vol.real}$ – massa volúmica real;

P – porosidade aberta;

P_e – pressão existente no exterior das células;

P_i – pressão existente no interior das células;

P_{sat} – pressão de vapor de saturação;

T_{10mm} – aplicação do produto consolidante até à 10 mm de profundidade;

T_{sat} – aplicação do produto consolidante até à saturação aparente;

S – área da face de aplicação do consolidante;

W_{48} – absorção de água após 48 horas de imersão em água.

Latinas minúsculas

a^* - coordenada cromática, eixo verde-vermelho;

a_C^* - coordenada cromática dos provetes tratados, eixo verde-vermelho;

a_R^* - coordenada cromática dos provetes de referência, eixo verde-vermelho;

b^* - coordenada cromática, eixo azul-amarelo;

b_C^* - coordenada cromática dos provetes tratados, eixo azul-amarelo;

b_R^* - coordenada cromática dos provetes de referência, eixo azul-amarelo;

e – espessura do provete;

h – profundidade de penetração;

m_0 – massa do provete antes da aplicação do consolidante;

m_i – massa do provete no instante i ;

$m_{hidrostática}$ – massa do provete quando imerso;

m_f – massa do provete imediatamente após a aplicação do consolidante;

m_t – massa do provete após tratamento e estabilização da sua massa;

$m_{saturada}$ – massa do provete saturado;

m_{seca} – massa seca do provete;

n – número de provetes;

q_d - fluxo de vapor de água;

t_0 – tempo inicial do ensaio ($t = 0$);

t_f – tempo final do ensaio.

Gregas maiúsculas

Δa^* - Diferença entre coordenadas cromáticas a^* ;

Δb^* - Diferença entre coordenadas cromáticas b^* ;

ΔE^* - Diferença total de cor;

ΔL^* - Diferença entre coordenadas cromáticas L^* ;

Δp – variação das pressões parciais de vapor de água entre atmosfera interior e exterior às células;

II - coeficiente de permeabilidade ao vapor de água.

Gregas minúsculas

ε_{ts} – coeficiente de expansão térmica da pedra tratada;

ε_s – coeficiente de expansão térmica do substrato são;

Abreviaturas de entidades e documentos normativos

ASTM – American Society for Testing and Materials;

CERIS – Civil Engineering Research and Innovation for Sustainability;

CQE – Centro de Química Estrutural;

DECivil – Departamento de Engenharia Civil, Arquitectura e Georecursos;

DGPC – Direção Geral do Património Cultural;

FCT – Fundação para a Ciência e Tecnologia;

ICOMOS – International Council on Monuments and Sites;

ISCS – International Scientific Committee for Stone;

RILEM - International Union of Laboratories and Experts in Construction Materials, Systems and Structures;

Abreviaturas dos produtos consolidantes

BS-OH – Alcoxilano comercial, Wacker SILRES® BS OH 100;

DAP – Hidrogeno fosfato de amónio;

HCl.nHAp – Alcoxilano modificado com nanopartículas de hidroxiapatite;

HCl.nSiO₂ – Alcoxilano modificado com nanopartículas de sílica;

HCl.PEG – Alcoxilano híbrido com poli(etileno glicol) 400 (PEG400).

1. Introdução

1.1. Enquadramento

As intervenções de conservação no património construído implicam uma abordagem multidisciplinar para garantir a preservação do valor cultural do património (ICOMOS, 2003). O interesse crescente por esta área tem incentivado o desenvolvimento do conhecimento de materiais e técnicas que sejam mais eficazes e adaptadas aos critérios que devem orientar a prática da conservação e do restauro.

O material pétreo tem sido utilizado, desde a antiguidade até aos dias de hoje, pelo Homem com funções estruturais e ornamentais. Da diversidade de materiais pétreos presentes na natureza só alguns apresentam as características necessárias para a sua utilização na construção, como é o caso de algumas pedras carbonatadas com origem metamórfica (mármore) e sedimentar (calcários, dolomias) (Rodrigues *et al.* 2020). Nas construções, a seleção e aplicação de um determinado material pétreo é fortemente condicionada pela proximidade a um afloramento rochoso bem como a critérios estéticos e de durabilidade (Dionísio *et al.* 2004).

Embora exista a perceção que as pedras são um material duradouro, elas degradam-se em resultado de mecanismos de degradação diversos, pelo que a sua conservação obriga ao estudo e conhecimento desses mecanismos e das suas causas. Tendo em atenção que a substituição de elementos pétreos degradados não é uma prática desejável segundo os princípios da conservação, é necessário proceder a ações que procurem preservar os objetos pétreos reduzindo, ou eliminando, as causas de degradação responsáveis pelos processos de degradação presentes, e evitar o surgimento de novos processos no futuro.

Para restabelecer a coesão entre partículas e as propriedades do material pétreo alterado pode considerar-se o recurso a tratamentos de consolidação. Contudo, esta ação de conservação acarreta elevados riscos por ser irreversível e poder desencadear efeitos nocivos, como alterações de cor excessivas ou acelerar fenómenos de degradação que conduzem à perda da superfície de tratamento. Estes riscos, podem comprometer o valor cultural do património a intervir, impedindo a sua preservação para as gerações futuras (Ferreira Pinto & Delgado Rodrigues, 2008).

Neste contexto, a presente dissertação contribui para o desenvolvimento do conhecimento no domínio do estudo de tratamentos de consolidação em pedras carbonatadas, mármore e calcários porosos, com o objetivo de apoiar futuros processos de seleção de tratamentos de consolidação destinados a objetos de elevado valor e reduzir os potenciais riscos de incompatibilidade que possam advir da sua aplicação.

A dissertação foi desenvolvida no âmbito do projeto “NanoCStoneH – Innovative nanocomposite for the conservation and consolidation of carbonate stone heritage (PTDC/ECI-EGC/29006/2017)”.

1.2. Objetivos

A dissertação tem como objetivo contribuir para o desenvolvimento do conhecimento associado à aplicação de produtos consolidantes à base de alcoxissilanos e de um produto inorgânico (fosfato de amónio), em pedras carbonatadas através da satisfação dos seguintes objetivos específicos:

- Caracterização física e colorimétrica de variedades pétreas carbonatadas com presença importante no Património Construído Português;
- Avaliar o potencial risco de incompatibilidade de um conjunto de tratamentos recorrendo a diversos produtos consolidantes num mármore de grão grosseiro e de um calcário poroso;
- Estudar a influência do método de aplicação dos produtos no potencial risco de incompatibilidade em calcário poroso.

1.3. Organização do texto

O texto da presente dissertação encontra-se dividido em 6 capítulos e referências bibliográficas. O primeiro capítulo apresenta o enquadramento da dissertação, estipula os objetivos e a organização do texto.

No capítulo 2 apresenta-se algumas das variedades pétreas carbonatadas presentes no património português, com particular destaque para os mármore e calcários porosos. Na última parte do capítulo são apresentadas as formas e mecanismos de degradação para os mármore e calcários porosos.

No capítulo 3 apresenta-se o estado do conhecimento sobre a consolidação de materiais pétreos no património construído, bem como, os principais fatores que podem influenciar o seu desempenho e os riscos inerentes à sua aplicação. Segue-se o estado do conhecimento relativo aos produtos consolidantes que têm sido desenvolvidos, testados e aplicados em materiais pétreos. Na última parte do capítulo, é descrito um método para avaliação da compatibilidade de tratamentos de consolidação.

O capítulo 4 apresenta os materiais pétreos e os produtos consolidantes estudados, assim como, os tratamentos de consolidação selecionados para realizar em laboratório, segundo o plano de trabalhos. Por último, são descritos os métodos de ensaio utilizados para a caracterização inicial dos materiais pétreos e para o estudo da potencial compatibilidade dos tratamentos de consolidação.

No capítulo 5 é realizada a análise e discussão dos resultados dos métodos de ensaio descritos no capítulo anterior, com a comparação da caracterização dos materiais pétreos, ante e após os tratamentos. No final do capítulo pretende-se integrar os resultados dos ensaios para avaliar a potencial compatibilidade dos tratamentos de consolidação segundo um método multicritério.

O capítulo 6 é dedicado à apresentação das conclusões obtidas com a presente dissertação e às propostas para desenvolvimentos futuros.

2. Pedras Carbonatadas

2.1. Considerações iniciais

O presente capítulo aborda as características das pedras carbonatadas, materiais pétreos essencialmente constituídos por calcite (CaCO_3) e/ou dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) e que frequentemente contêm minerais acessórios na sua composição (Delgado Rodrigues, 1989), assim como os fenómenos que podem afetar a sua integridade.

Primeiramente, é explanada a diversidade das variedades pétreas carbonatadas existentes em Portugal e a sua aplicação em estruturas criadas pelo homem, dotadas de valores específicos e particulares reconhecidos por uma comunidade e com o qual se identifica, que necessitam de ser especialmente preservados e conservados.

São abordados alguns mecanismos e formas de degradação dos materiais pétreos carbonatados, que embora sejam considerados materiais duráveis são suscetíveis à degradação por processos químicos, físicos e biológicos e, deste modo, passíveis de redução ou perda do seu valor artístico, histórico, social, cultural e económico.

Algumas variedades de mármore e calcário, com presença significativa no património construído português, são abordados com particular detalhe, nomeadamente, o mármore de Trigaches e a Pedra de Ançã devido ao facto de terem sido as variedades pétreas sobre as quais foram aplicados e estudados os tratamentos de consolidação, objeto de estudo da presente dissertação.

2.2. Algumas variedades utilizadas no Património Português

O início da exploração de pedras carbonatadas em Portugal, mármore e calcários, remonta ao período de ocupação da Península Ibérica pelos Romanos com a construção de inúmeras obras no sudoeste da Península. E desde essa época, as pedras carbonatadas têm sido extensamente usadas para a construção de fortificações, monumentos históricos e elementos decorativos (Casal Moura, 2007).

O edificado e a estatuária, em Portugal, incluem uma grande diversidade de pedras carbonatadas que afloram predominantemente no centro e sul do país. O mármore é atualmente explorado de forma mais intensa na zona de Estremoz-Borba-Vila Viçosa (grão fino), contudo, existem ocorrências mais pontuais e cujas variedades de mármore apresentam características singulares, são os exemplos dos polos de exploração Escoural-Viana (grão médio a grosseiro) e na área Trigaches-Serpa-Ficalho (grão fino a grosseiro) (Carvalho & Henriques, 2007).

Alguns exemplos da utilização do mármore da zona de Estremoz-Borba-Vila Viçosa são o Templo de Diana em Évora e o Paço Ducal de Vila Viçosa (Casal Moura, 2007). Do polo de Trigaches (S. Brissos, Beja), na área Trigaches-Serpa-Ficalho, foi explorado o mármore de Trigaches que pode ser encontrado em vários monumentos, sítios arqueológicos e estatuária, como é exemplo a cidade romana de *Pax Julia*, a Torre de Menagem e Villa Romana de Pisões, em Beja (Fusco & Romero, 2006), Figura

2.1, o Teatro romano de Lisboa (Fernandes & Caessa, 2007), entre outros, nas localidades de Mértola e Alandroal (Fusco & Romero, 2006).

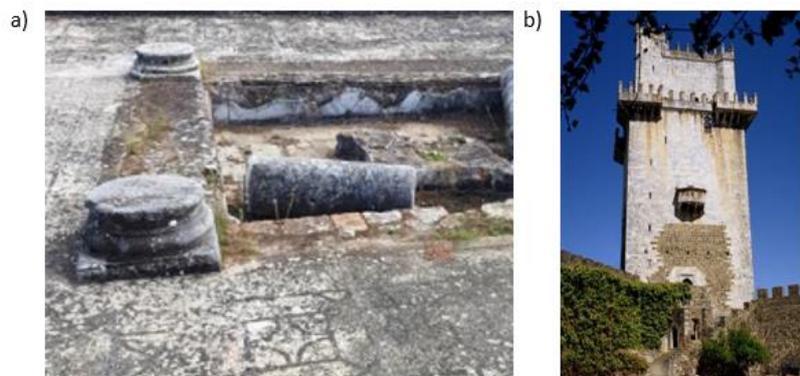


Figura 2.1 - Mármore de Trigaches: Villa Romana de Pisões (Fonte: Sena da Fonseca et al. 2021¹) (a) e Torre da Menagem em Beja (Fonte: Lifecooler) (b).

O mármore de Trigaches é um mármore calcítico de cor cinzenta, por vezes, contendo venado irregular cinzento-escuro, de grãos grosseiros e textura granoblástica. O mármore de Trigaches apresenta valores de resistência mecânica ligeiramente inferiores aos mármore portugueses e as características físicas são muito semelhantes aos mármore portugueses de grão fino demonstrando uma porosidade pouco interconectada, Tabela 2.1 (Casal Moura & Carvalho, 2007).

Tabela 2.1 - Características do mármore de Trigaches (adaptado de Casal Moura e Carvalho, 2007).

Mármore de Trigaches		
Resistência à compressão (MPa)	40 - 82	
Resistência à flexão (MPa)	7,0 – 12,8	
Massa volúmica aparente (kg/m ³)	2710	
Absorção de água à pressão atmosférica (%)	0,1	
Porosidade aberta (%)	0,1 – 0,2	

Os calcários são outra variedade de pedra carbonatada que podem apresentar características variadas: na zona de Pero Pinheiro afloram calcários de baixa porosidade como é o caso do Lioz ($\approx 0,3\%$), Amarelo de Negrais ($\approx 1,2\%$) e o Encarnadão ($\approx 0,2\%$); no Maciço Calcário Estremenho os calcários têm uma porosidade superior, por exemplo o Moca Creme ($\approx 5,9\%$) e Relvinha ($\approx 8,9\%$) (Carvalho & Henriques, 2007). A grande maioria destes calcários continuam a ser explorados com fins ornamentais.

Muito embora na Batalha, Caldas da Rainha, Leria, Condeixa e Tomar, localizadas na região centro de Portugal, se encontrem localizados maciços de calcários brandos e rijos, já não se encontram em exploração na sua maioria, apesar de terem sido locais de extração de pedra para diversos monumentos (Aires-Barros, 2001). Na zona de Coimbra aflora o calcário dolomítico, que foi

extensamente explorado para edifícios e monumentos da cidade (Catarino *et al.* 2019), e na zona de Cantanhede existem diversas pedreiras de calcários com características porosas diversas, de onde foi extraída a Pedra de Ançã, calcário de elevada porosidade (>20%) (Sena da Fonseca *et al.* 2021²).

Os mosaicos em pedra calcária polícroma na cidade romana de Conimbriga (Catarino *et al.* 2019), os calcários oolíticos no Mosteiro da Batalha, o calcário de Lioz no Mosteiro dos Jerónimos (Casal Moura, 2007) e a Pedra de Ançã na Igreja de Santa Cruz em Coimbra (Trindade *et al.* 1998) são alguns exemplos da utilização de diversas variedades de calcários em monumentos portugueses.

Devido ao interesse prático para o presente trabalho a Pedra de Ançã é abordada de forma mais detalhada. A Pedra de Ançã é um calcário micrítico de cor clara (branco-amarelada) com grão fino, homogéneo e muito poroso (Casal Moura & Carvalho, 2007). É proveniente da uma formação localizada no município de Cantanhede em Coimbra (Casal Moura & Carvalho, 2007). Durante vários séculos, a Pedra de Ançã foi usada para a construção de igrejas, estatuária e edifícios e pode ser encontrada em alguns dos principais monumentos portugueses como a, Porta Férrea da Universidade de Coimbra, Sé Velha e Igreja da Santa Cruz em Coimbra (Figura 2.2), Palácio Nacional de Queluz, bem como, em antigas colónias portuguesas e em Espanha (Trindade *et al.* 1998). Apesar de amplamente utilizada, a Pedra de Ançã apresenta diversos padrões de degradação como desintegração granular por pulverização, destacamento em espessura, fissuração e fraturas segundo os planos fracos (Delgado Rodrigues & Ferreira Pinto, 2019).

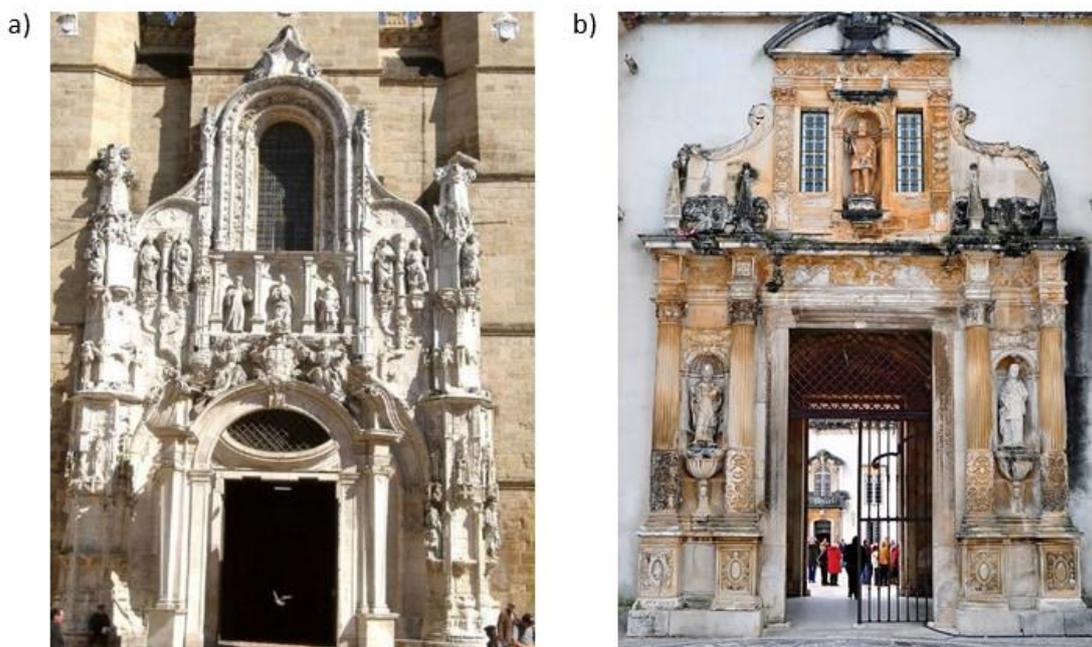


Figura 2.2 - Pedra de Ançã: Porta Especiosa – Igreja da Santa Cruz (Fonte: DGPC) (a) e Porta Férrea da Universidade de Coimbra (Fonte: Universidade de Coimbra) (b).

A Pedra de Ançã apresenta uma elevada capacidade de absorção de água por ser uma pedra calcária muito porosa a nível nacional, conduzindo a resistências mecânicas reduzidas, Tabela 2.2 (Ferreira Pinto, 2002).

Tabela 2.2 - Características da Pedra de Ançã (adaptado de Ferreira Pinto, 2002).

Pedra de Ançã	
Resistência à compressão (MPa)	36,4 (± 3,3)
Resistência à flexão (MPa)	4,1 (± 0,3)
Massa volúmica aparente (kg/m ³)	1971
Absorção de água à pressão atmosférica (%)	12,0 (± 0,9)
Porosidade aberta (%)	27,2 (± 1,1)

Os mármore e os calcários porosos têm sido objeto de diversos estudos de tratamentos de consolidação, com o objetivo de estabilizar ou reduzir processos de perda de massa resultantes da evolução de processos de degradação.

2.3. Mecanismos e formas de degradação

As pedras utilizadas no património são consideradas materiais duráveis, porém, são suscetíveis a diversos fenómenos que causam a sua degradação, os quais são complexos e na maioria das vezes estão interligados (Dionísio *et al.* 2004).

Várias formas de degradação levam, primeiramente, à perda de coesão do material pétreo, depois à perda de material e, conseqüentemente, à perda das características geométricas originais. O desenvolvimento do conhecimento sobre as formas e mecanismos de degradação do material pétreo presente no património construído é crucial para a sua conservação e para se proceder à adequada seleção do material pétreo, para construções futuras, prevenindo o risco de degradação precoce. No entanto, a degradação do material pétreo depende das suas características intrínsecas, como a composição mineralógica, textura, porosidade, permeabilidade, dureza e resistência mecânica e dos fatores extrínsecos, como as características ambientais, da construção, da envolvente, entre outras (Delgado Rodrigues, 1989). Diferentes variedades pétreas, com características e comportamentos distintos, sob as mesmas condições ambientais tendem a registar diferentes formas e taxas de evolução da degradação (Ferreira Pinto, 2002).

Neste sentido é importante distinguir os mármore dos calcários porosos, pois os fatores e mecanismos de degradação mais importantes são distintos.

2.3.1. Mármore

Os mármore são suscetíveis a processos de degradação associados a variações de temperatura (por exemplo, dia/noite) em resultado do facto de serem maioritariamente constituídos por minerais de calcite e dolomite que apresentam características anisotrópicas em relação ao coeficiente de dilatação

térmico (Steiger & Charola, 2011). No caso concreto dos minerais de calcite, estes tendem a expandir segundo uma direção e a contrair segundo a outra, Figura 2.3, o que gera tensões internas nas interfaces entre os grãos, provocando microfissuras e a desagregação granular, mesmo para reduzidos valores de variação de temperatura (Steiger & Charola, 2011).

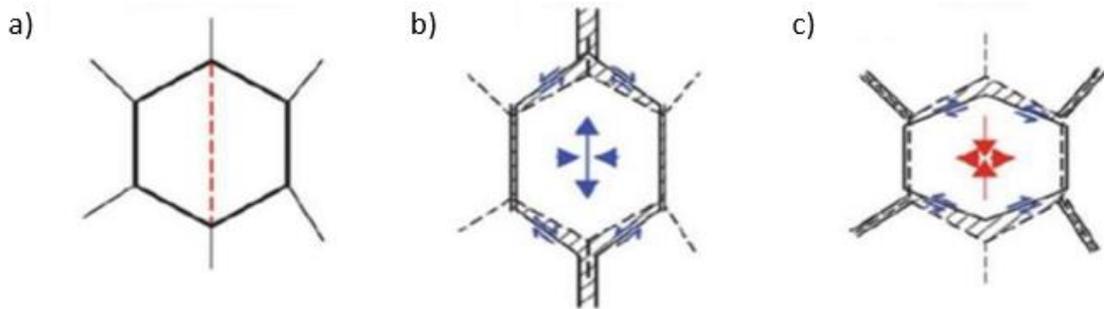


Figura 2.3 - Ciclo aquecimento e arrefecimento de um mineral de calcite: mineral de calcite na matriz do mármore (a), contração e dilatação durante o aquecimento (b) e contração e dilatação durante o arrefecimento (c) (adaptado de Siegesmund et al. 2004).

Os mármore calcíticos revelam habitualmente maior suscetibilidade a variações térmicas do que os dolomíticos devido à maior anisotropia da calcite em relação à dolomite. Note-se que a referida suscetibilidade à degradação é também influenciada pela dimensão dos grãos, pela orientação e pela interligação granular (Steiger & Charola, 2011). Texturas com grão grosseiro, são de uma forma geral, mais suscetíveis à degradação pela perda de coesão entre grãos e formação de microfissuras inter e intragranulares (Steiger & Charola, 2011).

O *sugaring* é a forma de degradação mais comum devido às variações de temperatura no mármore (Figura 2.4 (a)), que consiste na desintegração granular e posterior destacamento de grãos isolados, com perda da morfologia original da superfície. Este fenómeno pode ocorrer superficialmente ou atingir vários centímetros de profundidade (ICOMOS – ISCS, 2008).

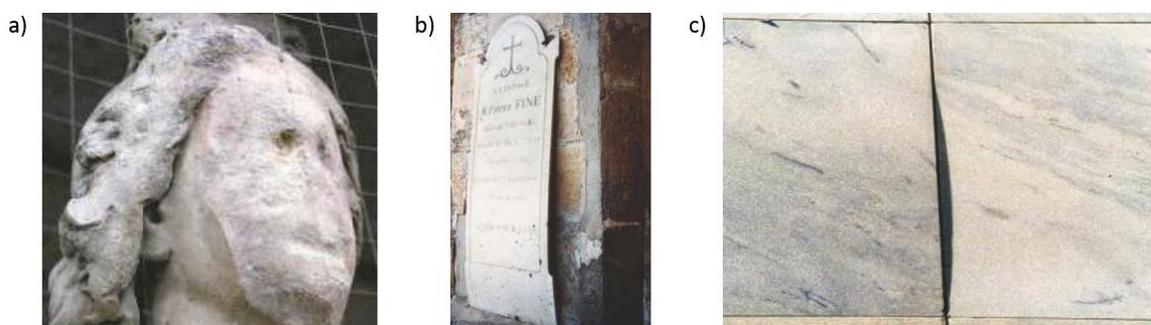


Figura 2.4 - Sugaring em progressão numa escultura em mármore (Alemanha) (a), Deformação convexa em mármore: Pedra tumular (França) (b) e Painel de revestimento (USA) (c) (fonte: ICOMOS – ISCS, 2008).

A degradação de mármore devido a ciclos de aquecimento e arrefecimento também se pode manifestar através da sua deformação (Figura 2.4 (b) e (c)), isto é, da modificação da sua forma que conduz ao encurvamento, abaulamento ou torção do elemento pétreo. Esta forma de degradação afeta predominantemente placas de mármore, por exemplo, pedras tumulares e revestimentos de construções (ICOMOS – ISCS, 2008).

A degradação por ação da temperatura contribui para o aumento da suscetibilidade do mármore a outros fenómenos de degradação, nomeadamente aqueles que ocorrem devido à ação da água, uma vez que penetra facilmente em profundidade em mármore microfissurados. A água, ao reagir com o dióxido de carbono presente na atmosfera, origina a dissolução da calcite e a formação de bicarbonato de cálcio que é um composto mais solúvel (Aires-Barros, 2001). A dissolução da calcite conduz à erosão das superfícies do mármore, fenómeno designado por microcarsificação e que origina uma rugosidade muito específica (Delgado Rodrigues, 2007).

2.3.2. Calcários porosos

A maioria dos fatores extrínsecos envolvidos em fenómenos de degradação de calcários porosos estão associados à ação da água. A calcite e a dolomite são moderadamente solúveis em água, no entanto, os poluentes atmosféricos (dióxido de enxofre, o dióxido de carbono ou o óxido de nitrato) causam uma redução do pH da água o que aumenta o seu poder de dissolução (Aires-Barros, 2001). Este fenómeno é frequentemente responsável pela erosão de calcários porosos que resulta da dissolução de minerais carbonatados.

Nos calcários porosos uma das principais causas de degradação é a cristalização de sais. As fontes de iões para este processo de degradação são diversas, como por exemplo produtos de alteração resultantes de processos de degradação química da pedra, solos e outros materiais usados na construção, bem como a atmosfera poluída. Os iões dissolvidos na água da chuva ou outras fontes podem ser transportados em soluções aquosas diluídas, penetrar e percolar as estruturas porosas dos materiais, no interior das quais se desenvolvem os ciclos de cristalização e dissolução de sais (Aires-Barros, 2001).

A cristalização dos sais solúveis no sistema poroso causa frequentemente danos devido às tensões internas que se geram nas paredes dos poros, como resultado do crescimento dos cristais de sal no seu interior. Estas tensões internas podem originar o desenvolvimento de microfissuras quando excedem localmente a capacidade resistente do material (Sena da Fonseca, 2018). Os sais solúveis dissolvem-se e cristalizam ciclicamente consoante as condições de temperatura e humidade do ar.

A presença de sais solúveis nas pedras é uma ameaça para a preservação do património construído em pedra, sendo as pedras porosas particularmente suscetíveis à ação da cristalização de sais (Figura 2.5 (a)) e a sua presença dá origem a diversas formas de degradação, como por exemplo: desagregação (pulverização e arenização), destacamento em espessura (Figura 2.5 (c)) (Delgado Rodrigues, 2007), bolha, alveolização (Figura 2.5 (b)) e delaminação (Steiger e Charola, 2011).

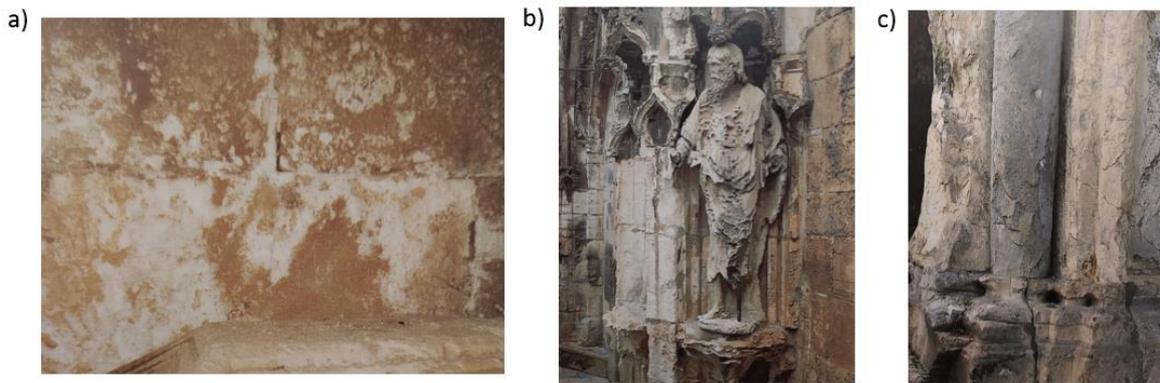


Figura 2.5 - Elementos em Pedra de Anã: Mosteiro da Santa Cruz – cristalização de sais (a) e alveolização (b) e Sé Velha de Coimbra – destacamento em espessura (c) (Fonte: Aires-Barros, 2001).

A ação de ciclos de gelo e degelo é outro fenómeno frequentemente responsável pela degradação de calcários porosos. A água confinada nos poros congela e aumenta de volume, gerando tensões internas nas paredes dos poros que podem causar roturas nas zonas superficiais do material pétreo (Delgado Rodrigues, 2007).

Outro mecanismo de degradação de calcários porosos consiste na expansão que é gerada pelo aumento do volume do corpo sólido devido à presença de água por dois processos: a absorção intra e interpartículas e a absorção de água por minerais acessórios, nomeadamente minerais argilosos (Sena da Fonseca, 2018).

3. Consolidação de materiais pétreos

3.1. Considerações iniciais

O presente capítulo introduz a problemática da consolidação de materiais pétreos no património construído, com especial ênfase em tratamentos de consolidação aplicados em materiais pétreos. A abordagem adotada introduz o conceito e objetivos deste tipo de tratamentos, a diversidade de produtos consolidantes disponíveis, assim como os principais fatores que podem influenciar o seu desempenho e os riscos inerentes à sua aplicação.

Tendo em atenção os objetivos da presente dissertação, o capítulo dedica especial atenção à análise da compatibilidade de tratamentos de consolidação e às possíveis consequências resultantes da aplicação de um tratamento de consolidação com potencial reduzida de compatibilidade com as características do suporte a tratar. Neste âmbito, é descrito um método multicritério que se constitui como um instrumento importante de apoio à análise do potencial risco de incompatibilidade (Delgado Rodrigues & Grossi, 2007) de um tratamento de consolidação e que será utilizado na presente dissertação (Capítulo 5.5) para avaliar os tratamentos consolidantes em estudo.

3.2. Tratamentos de Consolidação

Os mecanismos de degradação de materiais pétreos presentes no património construído e os seus efeitos dependem de diversas variáveis, como as propriedades intrínsecas da pedra, o meio ambiente e as construções. A diversidade de composições, texturas, estruturas e a heterogeneidade são responsáveis por comportamentos distintos entre materiais pétreos, sob as mesmas condições ambientais, registando-se assim diferentes formas e taxas de evolução da degradação (Ferreira Pinto, 2002). Em pedras carbonatadas, a degradação resulta geralmente da dissolução do material de cimentação dos grãos da pedra ou da quebra das ligações intergranulares desencadeadas, por exemplo, pelo aumento da tensão de tração causada por processos de cristalização de sais (pedras porosas) ou expansão térmica (pedras fissuradas) (Clifton & Frohnsdorff, 1984).

A utilização de tratamentos de consolidação deve ser apenas ponderada quando considerado imprescindível para proteger uma superfície que se encontra em risco de perda iminente (ou em fase de perda), ou quando a redução da capacidade resistente devido à evolução da degradação do material pétreo possa comprometer, de alguma forma, a estabilidade do objeto a preservar (Delgado Rodrigues, 2003).

No caso das formas de degradação responsáveis pela redução da coesão e por processos de perda de massa, como ocorrem em calcários porosos, a consolidação deve funcionar como um aglutinante de pequeníssimas partículas, distribuindo-se de forma homogênea e restabelecendo a resistência da zona degradada, até ao nível da resistência perdida (Delgado Rodrigues, 2003). No caso de ocorrerem fissuras e fraturas, a consolidação deve funcionar como uma “cola”, solidarizando as paredes das fraturas num determinado número de locais (Delgado Rodrigues, 2003). O tratamento por consolidação de materiais pétreos tem-se demonstrado útil quando as formas de degradação estão relacionadas

com a desintegração de grãos ou agregados de grãos, nomeadamente, pulverização, *sugaring*, arenização (Natali *et al.* 2015), (Grimmer, 1984). Assim, um tratamento de consolidação tem como objetivo o restabelecimento da coesão do material pétreo degradado, independentemente da sua natureza (Clifton, 1980).

O resultado de um tratamento de consolidação, i.e. a aplicação de um determinado produto segundo um procedimento específico, depende de uma combinação de fatores: tipo de produto e da sua concentração, método de aplicação (procedimento de aplicação, número de aplicações, intervalo entre aplicações), quantidade de produto aplicado, propriedades químicas, mineralógicas, físicas (porosidade, dimensão dos poros e absorção de água) e mecânicas (resistência à furação, velocidade de ultrassons e dureza superficial) da pedra (Ferreira Pinto & Delgado Rodrigues, 2008). Outros fatores, como a dimensão e geometria da superfície a tratar, forma e taxa de degradação e as condições ambiente antes, durante e depois do tratamento são também importantes aspetos que na prática influenciam o resultado de um tratamento de consolidação (Ferreira Pinto & Delgado Rodrigues, 2008).

Uma vez que o principal objetivo de uma ação de consolidação é o aumento da coesão do material em desagregação, com a melhoria das suas características mecânicas, o estudo da sua potencial eficácia inicial poderá recorrer a ensaios de resistência à compressão, resistência à flexão, resistência à tração, dureza superficial, velocidade de ultrassons, abrasão, módulo de elasticidade, propriedades de destacamento e sistema de medição de resistência à perfuração - DRMS (Sena da Fonseca, 2018). No entanto, os ensaios mais adequados e comuns para a análise da eficácia são o DRMS para pedras porosas e a velocidade de ultrassons para pedras fissuradas (Costa & Delgado Rodrigues, 2012).

Para além da eficácia inicial, o estudo e seleção de um tratamento de consolidação necessita de incluir a avaliação da sua potencial compatibilidade e durabilidade, com o objetivo de procurar garantir que a sua aplicação não irá ser responsável por acelerar ou agravar a degradação do objeto pétreo a tratar, assim como, que manifesta uma suscetibilidade à degradação satisfatória que indique uma durabilidade que justifique a sua aplicação.

3.3. Produtos consolidantes

Reunir uma adequada eficácia inicial, uma elevada compatibilidade e uma ação durável num único tratamento de consolidação é algo complexo e de difícil concretização. Neste contexto, nas últimas décadas têm sido desenvolvidos, testados e aplicados produtos consolidantes de naturezas variadas.

Os produtos consolidantes disponibilizados no mercado, podem ser orgânicos, nomeadamente, polímeros acrílicos, resina epoxídica e resinas de poliuretano, ou produtos inorgânicos como hidróxido de cálcio, hidróxido de bário, aluminatos de potássio, fluorossilicato e hidrogenofosfato de amónio. Bem como os produtos à base de silício que podem ser produtos orgânicos – resinas de silicone, ou produtos inorgânicos – florossilicato de magnésio, silicatos de sódio e potássio, ou produtos que conjugam os dois grupos (orgânico e inorgânico), em que a composição inicial é orgânica, mas o produto final é inorgânico, nomeadamente os alcoxisilanos. Os alcoxisilanos têm sido frequentemente utilizados na prática da conservação e restauro, sendo objeto de investigação com o objetivo de procurar o

desenvolvimento de novas formulações mais adequadas às características dos materiais a tratar, nomeadamente de pedras porosas carbonatadas, à semelhança do que tem vindo a acontecer com tratamentos à base de nanopartículas de hidróxido de cálcio e biomineralização (Sena da Fonseca, 2018).

Globalmente, os consolidantes orgânicos apresentam como vantagens o seu elevado poder de aderência às paredes dos capilares e capacidade para incrementar de forma significativa as propriedades mecânicas dos materiais com eles tratados (Clifton, 1980). No entanto, este tipo de produtos revelam dificuldades de penetração em alguns materiais, menor durabilidade que os produtos inorgânicos, suscetibilidade à biodegradação, para além de apresentarem composições químicas e estruturais diferentes em relação aos materiais pétreos (materiais inorgânicos). A significativa diferença de características entre o produto consolidante e o suporte a tratar pode ser responsável pelo desenvolvimento de novas formas de degradação devido à incompatibilidade entre o material tratado e não tratado, por exemplo em resultado de comportamentos muito distintos quando submetidos a variações térmicas (Ferreira Pinto, 2002).

As principais causas da degradação dos polímeros são as alterações químicas desencadeadas pelo oxigénio, a radiação ultravioleta, as variações térmicas e a água, que originam variações das características físicas como alterações de cor e redução do poder de aderência (Ferreira Pinto, 2002).

Os consolidantes inorgânicos têm maior afinidade química e física com o suporte do que os produtos orgânicos, são mais estáveis à radiação ultravioleta e a alterações químicas, assim como originam geralmente uma menor alteração das propriedades de transporte de água originais dos materiais (Ferreira Pinto, 2002). No entanto, estes produtos originam, geralmente, menor incremento das propriedades mecânicas que os tratamentos realizados com produtos orgânicos (Ferreira Pinto, 2002), o que não é necessariamente indesejável, e podem promover a formação de crostas superficiais endurecidas quando revelam reduzida capacidade de penetração (Clifton, 1980).

O hidróxido de cálcio e o hidróxido de bário quando utilizados como consolidantes tendem a formar uma camada densa de material à superfície devido à sua dificuldade de penetração do suporte (Hansen *et al.* 2003). O hidrogénio fosfato de amónio (DAP) é outro produto inorgânico que tem sido utilizado como consolidante com características promissoras (especialmente para o tratamento de mármore) devido à capacidade que tem demonstrado em melhorar características mecânicas sem promover alterações de cor relevantes e, pelo facto de utilizar a água como solvente não tóxico. A sua utilização obriga à definição, para cada tipo de pedra carbonatada, do método de aplicação e da concentração da solução a utilizar para que seja possível obter a ação consolidante necessária (Franzoni *et al.* 2015).

As nanopartículas de hidróxido de cálcio (nanocais) são produtos consolidantes inorgânicos com potencial maior capacidade de penetração face à utilização do hidróxido de cálcio por poderem revelar maior capacidade de penetração em alguns materiais e por apresentarem uma taxa de carbonatação mais rápida e maior concentração de hidróxido de cálcio (Borsoi *et al.* 2016).

Os produtos à base de alcoxissilanos têm sido os consolidantes mais utilizados no tratamento de materiais pétreos (Sena da Fonseca *et al.* 2018). Este grupo de consolidantes apresenta várias vantagens na sua utilização, nomeadamente, baixa viscosidade e, conseqüentemente, uma boa capacidade de penetração nos poros do suporte, estabilidade química, tendência reduzida para formação das camadas superficiais endurecidas; alterações reduzidas da aparência visual e nas propriedades de transporte de água e facilidade de aplicação (Ozturk, 1992). No entanto, os produtos alcoxissilanos convencionais possuem a tendência para a formação de microfissuras durante a secagem do gel (Mosquera *et al.* 2009) e ocorrência de reações de hidrólise retardadas (Franzoni *et al.* 2015).

A conversão dos alcoxissilanos em compostos inorgânicos, envolve um conjunto complexo de reações de hidrólise e condensação. Com a aplicação do consolidante no substrato a intervir, o produto entra em contacto com a água do vapor de água da atmosfera, contida nos poros ou adicionada para esse propósito, e iniciam-se as reações de hidrólise. Posteriormente, ocorrem reações de condensação que levam à formação do gel de sílica no interior dos poros do material, responsável pelo incremento da coesão do material (Sena da Fonseca *et al.* 2018).

A consolidação através da biomineralização é uma técnica de consolidação recente, que consiste na introdução de bactérias na espessura do material a tratar capazes de induzir a formação de determinados minerais, por exemplo, fosfatos, carbonatos e sulfatos. Os tratamentos de consolidação com recurso à biomineralização ainda são limitados (Sena da Fonseca, 2018).

Apesar dos desenvolvimentos nesta área, ainda não foi desenvolvido o consolidante “perfeito” para pedra que apresente elevado potencial e baixo risco de incompatibilidade comprovado.

3.4. Avaliação da Compatibilidade

A decisão relativamente ao recurso a tratamentos de consolidação no âmbito de uma intervenção de conservação deve ser sempre tomada considerando todas as variáveis pertinentes e de forma a garantir a preservação dos objetos respeitando os princípios da conservação e restauro. Uma ação de conservação deve ser executada por uma equipa multidisciplinar que respeite os valores e a autenticidade dos objetos a intervir, sendo necessário ponderar os possíveis benefícios e potenciais danos ao património (Sena da Fonseca, 2018).

Uma vez que as intervenções em património construído, nas quais se incluem a aplicação de tratamentos de consolidação, frequentemente não permitem o pleno respeito pelo princípio da reversibilidade (ICOMOS, 2003), é fundamental avaliar se a intervenção irá condicionar ou impedir ações de conservação futuras (princípio da retratabilidade). Outros efeitos negativos decorrentes de uma ação de conservação devem ser avaliados à luz do princípio da compatibilidade.

A avaliação da compatibilidade de um tratamento de consolidação procura garantir que o material tratado apresenta características tão próximas quanto possível do material são, idealmente idênticas, com o objetivo de assegurar que o tratamento não vai desencadear alterações significativas no material que possam ser responsáveis pelo acelerar de processos de degradação em curso ou desenvolvimento

de novos fenómenos de degradação. Deste modo, o tratamento não deverá causar alterações estéticas visíveis ao olho humano, nomeadamente, mudança de cor a curto e longo prazo, assim como alterações relevantes noutras propriedades, como nas propriedades físicas (redução significativa da porosidade aberta, absorção de água, permeabilidade ao vapor de água ou cinética de secagem) e mecânicas.

Os fenómenos de cristalização de sais ou gelo-degelo podem tornar-se mais nocivos à integridade do material pétreo quando a água em estado líquido ou gasoso fica aprisionada atrás de uma espessura tratada com reduzida porosidade e permeabilidade. Estes fenómenos podem originar o destacamento da camada superficial de material tratado e, deste modo, à perda do que se pretende conservar (Ferreira Pinto, 2002).

Uma vez que os consolidantes disponíveis não permitem uma reposição homogénea, em toda a espessura tratada, das características do material são, é recomendável procurar garantir que o tratamento promova uma transição gradual de propriedades em profundidade, até atingir a pedra sã, para que a ocorrência de interfaces entre o material tratado e não tratado sejam mitigadas, sem causar a formação de crostas superficiais endurecidas.

A avaliação da compatibilidade de tratamentos de consolidação é um procedimento complexo, devido à diversidade de variáveis que a condicionam, não existindo presentemente uma metodologia estabelecida de forma consensual entre os investigadores para a sua análise (Sassoni *et al.* 2016), (Delgado Rodrigues & Grossi, 2007), sendo frequente uma abordagem suportada em avaliações comparativas entre materiais ou tratamentos (Delgado Rodrigues & Grossi, 2007).

Para o estudo de um determinado tratamento de consolidação é comum recorrer-se a ensaios em laboratório, em que se utilizam provetes de pedra são com propriedades representativas de um grupo litológico ou com as propriedades o mais próximo possível da pedra *in situ*, obtidas com recurso a metodologias de degradação artificial (Sena da Fonseca, 2018). Os efeitos indesejáveis que podem advir de um tratamento de consolidação pouco compatível e que devem ser previstos nesta fase de estudo são as alterações do aspeto estético, esfoliação da pedra, formação de crostas superficiais endurecidas com propriedades distintas do material pré-existente com tendência para se destacarem e a fissuração do material devido a comportamento a variações térmicas distintas entre o suporte e o produto consolidante, entre outros (Sassoni *et al.* 2016). De facto, ações de conservação com desadequada seleção de materiais e procedimentos já conduziram à perda total ou parcial de inúmeros elementos de elevado valor, na medida em que potenciaram a aceleração da sua degradação (Delgado Rodrigues & Grossi, 2007).

Como verificado, existem uma grande variedade de fatores que influenciam a (in)compatibilidade global de um tratamento de consolidação, pelo que a decisão da sua seleção não se deve basear apenas num parâmetro ou numa análise de compatibilidade empírica. Para fazer face a esta dificuldade, Delgado Rodrigues e Grossi (2007) propõem um sistema de avaliação da compatibilidade para diversas ações de conservação através de uma análise multicritério, que permite a quantificação do risco de incompatibilidade dessas ações suportado na avaliação das alterações por elas desencadeadas num

conjunto vasto de propriedades dos suportes onde são implementadas. Esta metodologia de análise constitui-se um instrumento importante à análise dos potenciais riscos de incompatibilidade e à eventual seleção de tratamentos, através da análise comparativa dos potenciais riscos de compatibilidade face à potencial eficácia e durabilidade desses mesmos tratamentos.

A metodologia, no que respeita a tratamentos de consolidação, contempla diversos critérios relacionados com as características do material a tratar, tais como, critérios relacionados com a composição química e mineralógica, espaço poroso, propriedades visuais, propriedades térmicas, propriedades mecânicas, capacidade de tratamento e comportamento hidrofílico (Delgado Rodrigues & Grossi, 2007). Para cada critério, a metodologia considera um conjunto de indicadores de compatibilidade aos quais é associada uma escala de risco de incompatibilidade, Tabela 3.1, (Delgado Rodrigues & Grossi, 2007).

Sena da Fonseca (2018) recorreu a esta metodologia para proceder a uma avaliação comparativa do potencial risco de incompatibilidade de tratamentos de consolidação aplicados em calcário de elevada porosidade, no âmbito da qual considerou dois novos indicadores, crosta superficial endurecida (resistência DRMS: relação entre a resistência superficial e em profundidade) e resíduo seco, para os quais propôs uma escala de risco de incompatibilidade, Tabela 3.1.

A avaliação de cada um dos indicadores de compatibilidade é realizada com recurso a uma categorização dos efeitos causados pelo tratamento em função de limites de alteração bem definidos. São assim atribuídos os valores de 0, 5 ou 10 em função destes limites (baixo, médio e alto risco de incompatibilidade) para cada um dos indicadores considerados. A classificação dos diversos indicadores de compatibilidade é discriminada na Tabela 3.1 (Delgado Rodrigues & Grossi, 2007).

Após a classificação de cada indicador de compatibilidade é necessário integrar a informação através de uma expressão matemática, Equação 3.1, que permite determinar o grau de incompatibilidade de um determinado tratamento de consolidação (Delgado Rodrigues & Grossi, 2007).

$$ID_n = \sqrt{\frac{c_1^2 + c_2^2 + \dots + c_n^2}{n}} \quad (\text{Equação 3.1})$$

Onde:

ID_n – grau de incompatibilidade;

$C_1 \dots C_n$ – classificação dos indicadores de compatibilidade;

n – número de indicadores de compatibilidade avaliados.

O recurso a esta metodologia para suportar a avaliação da compatibilidade de um tratamento será tanto mais completa e potencialmente útil, quanto maior for a diversidade de indicadores de compatibilidade utilizados. A avaliação do grau de incompatibilidade não tem de recorrer a todos os indicadores de compatibilidade identificados pelos autores Delgado Rodrigues & Grossi (2007) caso não existam os dados experimentais necessários ou não se considerem relevantes para o caso em estudo.

Tabela 3.1 - Indicadores de compatibilidade aplicados a tratamentos de consolidação (adaptado de Delgado Rodrigues e Grossi, 2007).

Critério	Indicador de compatibilidade		Classificação -C_n (risco de incompatibilidade)
Composição química e mineralógica	Presença de argila	Ausente	0
		Menor quantidade	5
		Quantidade significativa	10
	Presença de sais	Ausente	0
		Menor quantidade	5
		Quantidade significativa	10
Espaço poroso	Porosidade total	O risco depende do substrato e do tipo de produtos	De pouco valor para abordagem de compatibilidade
	Tipo de vazios	Poros equidimensionais	Multiplicar o grau de incompatibilidade por 1.5
		Vazios em forma de fissuras	Multiplicar o grau de incompatibilidade por 0.6
Propriedades visuais	Diferença de cor (ΔE^*)	$\Delta E^* < 3$ $3 < \Delta E^* < 5$ $\Delta E^* > 5$	0 5 10
Propriedades térmicas	Coeficiente de expansão térmica do substrato pétreo (ε_s) Coeficiente de expansão térmica da pedra tratada (ε_{ts})	$0.9\varepsilon_s < \varepsilon_{ts} < 1.1\varepsilon_s$	0
		$1.1\varepsilon_s < \varepsilon_{ts} < 1.2\varepsilon_s$	5
		$\varepsilon_{ts} > 1.2\varepsilon_s$	10
Propriedades mecânicas	Ensaio de flexão	Valores < 10% 10% < Valores < 25% Valores > 25%	0 5 10
	Ensaio de compressão		
	Módulo de elasticidade		
	DRMS (S & TS)		
	Crosta superficial endurecida*		
Capacidade de tratamento	Profundidade de penetração	$h > 20$ mm	0
		$5 < h < 20$ mm	5
		$h < 5$ mm	10
Comportamento Hidrofílico	Coeficiente de absorção de água	Valores < 10% 10% < Valores < 25% Valores > 25%	0 5 10
	Índice de secagem		
	Permeabilidade ao vapor de água		
	Expansibilidade à água	Valor \leq pedra não tratada Valor > pedra não tratada	0 10
Perturbação Física	Resíduo seco*	Valores < 1 kg/m ²	0
		1 kg/m ² < Valores < 2 kg/m ²	5
		2 kg/m ² > 25%	10

S – Pedra; TS – Pedra Tratada; (*) – Indicadores propostos por Sena da Fonseca (2018).

A análise comparativa dos potenciais riscos de incompatibilidade (ID_n) envolvidos num processo de seleção de tratamentos de consolidação para uma intervenção deverá ser suportada nos mesmos indicadores de compatibilidade. Muito embora esta metodologia não permita eliminar os riscos associados à aplicação de tratamentos de consolidação, constitui-se como uma ferramenta útil a adotar em ações de conservação em que existam várias opções de tratamentos de consolidação.

4. Apresentação e descrição do plano de trabalhos

4.1. Considerações iniciais

O presente capítulo descreve a preparação dos materiais pétreos e produtos consolidantes estudados, bem como procede à descrição dos processos de aplicação utilizados. São ainda descritos os métodos e ensaios utilizados para a caracterização da ação consolidante que tiveram como objetivo o estudo da compatibilidade dos tratamentos consolidantes em pedras carbonatadas amplamente utilizadas em património construído com valor cultural.

4.2. Materiais e tratamentos estudados

4.2.1. Materiais Pétreos

O material pétreo estudado corresponde a dois tipos de pedras carbonatadas, mármore de Trigaches e Pedra de Ançã (calcário poroso), provenientes de duas zonas de extração localizadas em Portugal, Trigaches e Cantanhede, respetivamente.

Os provetes utilizados na campanha experimental foram cortados de blocos de ambas as variedades pétreas com recurso a uma máquina de corte com disco diamantado (Figura 4.1), com as seguintes dimensões:

- Mármore de Trigaches: 4x4x3cm (provetes identificados como “mármore”);
- Pedra de Ançã: 3x3x3cm (“Bloco A2”) e 4x4x4 cm (“Bloco A6”).



Figura 4.1 - Corte dos blocos e provetes.

Os provetes de mármore resultaram do corte de apenas um bloco representativo de uma variedade de textura de grão grosseira com uma porosidade da ordem de 0,5% (Fonseca, 2020). Os provetes de Pedra de Ançã utilizados são provenientes de dois blocos com valores de porosidade aberta compreendidos entre 26% e 31% (Sena da Fonseca *et al.* 2021²).

Os provetes de mármore sofreram um processo de envelhecimento artificial por ação térmica para obter características similares às existentes em mármore naturalmente degradados. Para tal, os provetes foram submetidos a uma temperatura de 300°C durante o período de uma hora e, posteriormente, foram retirados e deixados a arrefecer até à temperatura ambiente. Este procedimento de degradação artificial foi considerado eficaz em estudos anteriores (Fonseca, 2020), na medida em que permitiu a degradação rápida e relativamente homogênea dos provetes de mármore (Figura 4.2).

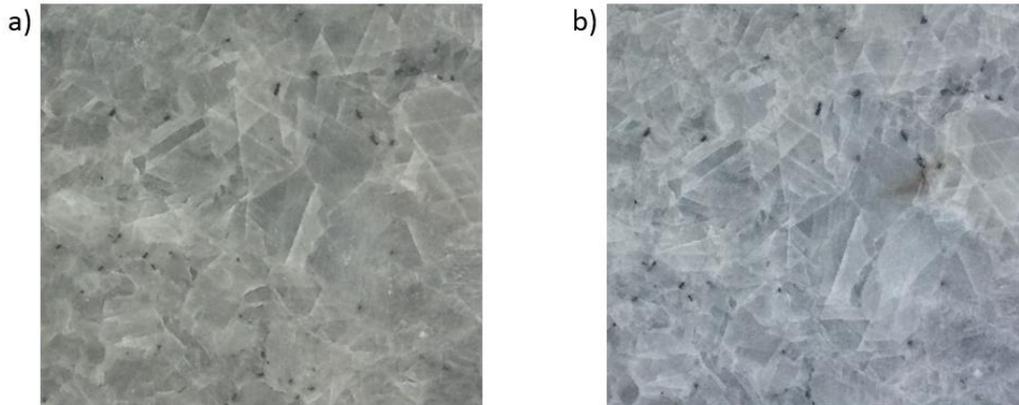


Figura 4.2 - Envelhecimento artificial do mármore de Trigaches: amostra sã (a) e amostra degradada (b).

O estudo realizado em Pedra de Ançã foi realizado em provetes “sãos”, uma vez que esta variedade corresponde a um calcário poroso e brando.

4.2.2. Produtos Consolidantes

Foram utilizados quatro consolidantes baseados em alcóxidos de silício e um consolidante inorgânico à base de fosfato de amónio (referido daqui em diante como DAP), em que a sua eficácia inicial é demonstrada em Sena da Fonseca *et al.* 2021³. Os quatro consolidantes baseados em alcóxidos de silício corresponderam a: um produto comercial (Wacker SILRES® BS OH 100, referido daqui em diante como BS-OH); um consolidante híbrido (alcóxido de silício modificado, referido daqui em diante como HCl.PEG) e dois consolidantes com adição de nanopartículas de diferentes naturezas (referidos daqui em diante como HCl.nHAp e HCl.nSiO₂). Os últimos três produtos consolidantes foram desenvolvidos no âmbito do projeto de investigação NanoCStoneH.

O BS-OH é um consolidante que não integra solvente e possui como catalisador um composto neutro que promove a reação entre o precursor, silicato de etilo, e a água presente na humidade atmosférica ou na humidade dos poros capilares (Wacker, 2004).

O consolidante híbrido e os dois consolidantes com nanopartículas foram preparados por pré-condensação de tetraetilortossilicato (TEOS) e possuem na sua constituição água (para iniciar as reações sol-gel) e etanol (EtOH) como solvente. O consolidante híbrido HCl.PEG contém poli(etileno glicol) 400 (PEG₄₀₀), um modificador orgânico e os restantes consolidantes HCl.nHAp e HCl.nSiO₂

contêm nanopartículas de hidroxiapatite alongadas desenvolvidas em laboratório ($\varnothing=5-20$ nm e comprimento >125 nm) (Rodrigues *et al.* 2021¹) e nano partículas de sílica comerciais (HDK® T40 sílica pirogénica hidrofílica), respetivamente.

Para formular o consolidante inorgânico DAP foram usados fosfato de amónio, cloreto de cálcio (CaCl_2) e etanol (EtOH) a 96% de acordo com o procedimento descrito em (Sena da Fonseca *et al.* 2021¹). Uma solução aquosa com razão molar de 1DAP:0,001 CaCl_2 , a quantidade de cloreto de cálcio utilizada é a necessária para que a reação ocorresse sem a dissolução do substrato (Graziani *et al.* 2016), e 0,5% em massa de EtOH foi preparada com recurso a um agitador magnético. Mais detalhes sobre os consolidantes na Tabela 1 (Sena da Fonseca *et al.* 2021³) e em (Wacker, 2004; Rodrigues *et al.* 2021^{1,2,3}).

Tabela 4.1 - Características dos produtos consolidantes utilizados (adaptado de Sena da Fonseca *et al.* 2021³).

Produto consolidante	Tipo	Descrição	Rácio Molar
BS-OH	Alcoxisilano	Produto comercial Wacker Silres BS-OH (catalisador neutro) – sem solvente	-
HCl.nHAp	Alcoxisilano com nanopartículas	Tetraetilortosilicato (TEOS) – Solução base com nanopartículas de hidroxiapatite (HAP) desenvolvidas em laboratório (catalisador ácido) – Solvente: EtOH	1TEOS:2.1H ₂ O:7.6 EtOH:0.001HAp nanopartículas (HCl baixou para o pH=3.2)
HCl.nSiO ₂	Alcoxisilano com nanopartículas	Tetraetilortosilicato (TEOS) – Solução base com nanopartículas comerciais de SiO ₂ (catalisador ácido) – Solvente: EtOH	1TEOS:2.1H ₂ O:7.6 EtOH:0.001SiO ₂ nanopartículas (HCl baixou para o pH=3.2)
HCl.PEG	Alcoxisilano modificado (híbrido)	Tetraetilortosilicato (TEOS) – Solução base com nanopartículas de poli(etileno glicol) (catalisador ácido) – Solvente: EtOH	1TEOS:2.1H ₂ O:7.6 EtOH:0.11PEG ₄₀₀ (HCl baixou para o pH=3.2)
DAP	Inorgânico	Solução aquosa de fosfato de amónio (+CaCl ₂ e EtOH)	1 DAP:0.001CaCl ₂ e 0.5 wt% EtOH

4.2.3. Tratamentos de consolidação

O método de aplicação escolhido para o tratamento de ambas as variedades pétreas carbonatadas foi o de pincelagem por se tratar de um tipo de aplicação comum e de fácil execução em ações de conservação.

Os produtos consolidantes foram aplicados em laboratório por pincelagens consecutivas até à saturação aparente, T_{sat} , em provetes degradados de mármore e em provetes sãos de Pedra de Ançã do Bloco A2. A saturação aparente foi considerada quando os provetes não apresentavam capacidade para absorver mais produto durante o minuto seguinte à última pincelagem. Quando a saturação aparente foi atingida, o produto consolidante presente à superfície dos provetes foi removido com recurso a um pano embebido com solvente (etanol ou água). Os tratamentos nos provetes degradados

de mármore foram efetuados até à saturação aparente que, corresponde a uma aplicação para a generalidade dos produtos consolidantes, com a exceção dos tratamentos com os produtos HCl.nHAp, HCl.nSiO₂ e HCl.PEG que foram objeto de uma reaplicação até à saturação aparente passado um mês, com o objetivo de procurar incrementar a potencial eficácia destes tratamentos.

Os provetes são de Pedra de Ançã do Bloco A6 foram tratados por pincelagem até à chegada da franja capilar a 10mm de profundidade, T_{10mm}, (observada nas faces laterais dos provetes).

Para todos os tratamentos de consolidação efetuados, procedeu-se à determinação da quantidade de produto absorvido e à monitorização da evolução da franja líquida ao longo dos provetes durante o processo de aplicação. A determinação da quantidade de produto absorvido foi efetuada recorrendo à massa dos provetes antes (m_i) e após (m_f) a aplicação dos produtos consolidantes de acordo com a seguinte fórmula:

$$\text{Produto absorvido} = \frac{m_f - m_0}{S} \text{ [kg/m}^2\text{]} \quad (\text{Equação 4.1})$$

Onde:

m_0 – massa do provete antes da aplicação do consolidante [kg];

m_f – massa do provete imediatamente após a aplicação do consolidante [kg];

S – área da face de aplicação do consolidante [m²].

A evolução da franja líquida do consolidante ao longo da espessura dos provetes foi efetuada registando-se o instante a que essa franja atingia determinada profundidade. Para tal, procedeu-se, previamente, à marcação de uma escala em duas das faces dos provetes. A velocidade de evolução da franja líquida foi determinada através do ajuste linear dos vários pontos a partir dos gráficos da Figura 5.4 (b), Figura 5.7 (c) e (d).

Para evitar a rápida evaporação dos solventes, imediatamente após a aplicação dos produtos, os provetes foram isolados com *parafilm*, tendo este sido retirado ao fim de 48 horas e os provetes condicionados numa câmara seca (condições 22°C e 45% de temperatura e humidade relativa) até à estabilização da sua massa.

A evolução da massa dos provetes foi monitorizada até à sua estabilização, tendo sido esta entendida como sendo o momento em que após duas ou mais pesagens consecutivas não se registou variação na massa nos provetes. Este registo permitiu a determinação do resíduo seco, através da Equação 4.2, que resultou da quantidade de produto absorvida por cada um dos provetes tratados:

$$\text{Resíduo seco} = \frac{m_t - m_i}{S} \text{ [kg/m}^2\text{]} \quad (\text{Equação 4.2})$$

Onde:

m_i – massa do provete antes da aplicação do consolidante [kg];

m_t – massa do provete após tratamento e estabilização da sua massa [kg];

S – área da face de aplicação do consolidante [m²].

4.3. Plano Experimental

Neste subcapítulo é descrito o plano de trabalhos adotado e descritos os ensaios experimentais realizados com o objetivo de proceder à caracterização do material pétreo e à avaliação da compatibilidade dos tratamentos consolidantes estudados.

O trabalho experimental foi executado nos Laboratórios do DECivil do Instituto Superior Técnico e os procedimentos de ensaio adotados basearam-se em normas e recomendações existentes e em procedimentos desenvolvidos em trabalhos de investigação anteriores.

4.3.1. Breve descrição do plano de trabalhos

O plano de trabalhos realizado envolveu a caracterização do material pétreo antes e após os tratamentos consolidantes. Um esquema ilustrativo do plano de trabalhos é apresentado na Figura 4.3 e do número de provetes utilizados na Tabela 4.2.

Os ensaios de caracterização inicial indicados na Figura 4.3 foram realizados nos provetes de Pedra de Ançã do Bloco A6 uma vez que os restantes materiais pétreos (mármore e Pedra de Ançã do Bloco A2) já se encontravam selecionados e caracterizados de trabalhos realizados anteriormente.

Os ensaios de caracterização inicial revelaram-se fundamentais para a seleção de um grupo de provetes de Pedra de Ançã do Bloco A6 com características físicas mais aproximadas possível e minimizar a dispersão de resultados proveniente das heterogeneidades da variedade pétreo, que ocorrem em qualquer material natural. A caracterização inicial do material pétreo foi realizada recorrendo à:

- Determinação da porosidade aberta (RILEM Test No. I.1), massa volúmica real e aparente (RILEM Test No. I.2);
- Determinação da absorção de água após imersão durante 48h e do coeficiente de saturação (RILEM Test No. II.1);
- Determinação da cinética de absorção de água por capilaridade (RILEM Test No. II.6);
- Determinação da cinética de secagem (RILEM II Test No. II.5);
- Determinação da permeabilidade ao vapor de água (ASTM E96);
- Caracterização colorimétrica.

O efeito dos tratamentos nas características iniciais dos vários materiais pétreos foi avaliado com recurso a uma sequência de ensaios que permitem obter indicações acerca da potencial compatibilidade dos tratamentos com a variedade pétreo em causa (Figura 4.3). O plano de ensaio baseou-se nas seguintes determinações:

- Determinação da cinética de absorção de água por capilaridade (RILEM Test No. II.6);
- Determinação da cinética de secagem (RILEM II Test No. II.5);
- Determinação da permeabilidade ao vapor de água (ASTM E96);
- Caracterização colorimétrica.

O subcapítulo seguinte apresenta uma descrição dos procedimentos utilizados nos ensaios laboratoriais realizados no âmbito do presente trabalho.

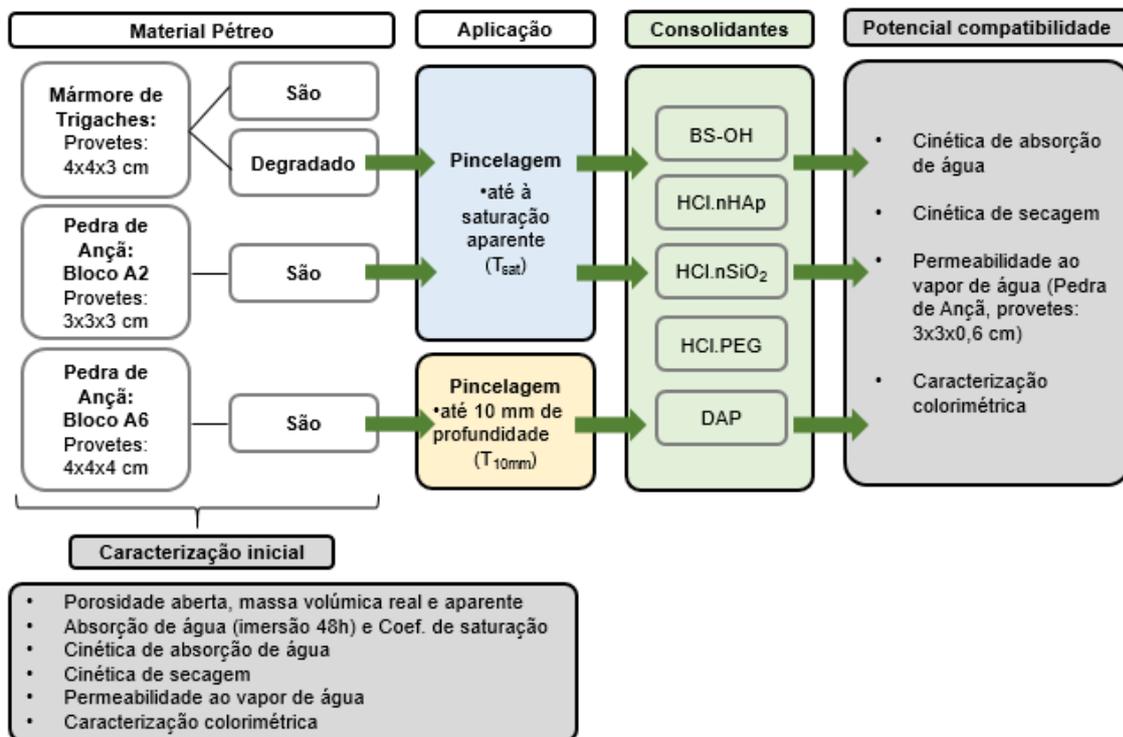


Figura 4.3 - Esquema ilustrativo do plano de trabalhos adotado na presente dissertação.

Tabela 4.2 - Número de provetes utilizados em cada ensaio.

Material Pétreo	Ensaio	Número de provetes não tratados		Número de provetes tratados com cada produto consolidante
		São	Degradado	
Mármore	Cinética de absorção de água por capilaridade	2	3	2
	Cinética de secagem	2	3	2
	Permeabilidade ao vapor de água	2	3	2
	Caracterização colorimétrica	23	6	6
Bloco A2	Cinética de absorção de água por capilaridade	3	-	2
	Cinética de secagem	3	-	2
	Permeabilidade ao vapor de água	3	-	2
	Caracterização colorimétrica	10	-	7
Bloco A6	Cinética de absorção de água por capilaridade	3	-	1
	Cinética de secagem	3	-	1
	Permeabilidade ao vapor de água	3	-	2
	Caracterização colorimétrica	11	-	6

Nos capítulos subsequentes, quando o número de provetes é igual ou superior a três são representados os valores médios acompanhados dos desvios padrão, para valores inferiores a três são representados os valores máximos e mínimos e para um provete é representado o valor unitário. A representação

gráfica da cinética de absorção de água e de secagem ao longo do tempo correspondem à média dos vários provetes para cada um dos casos (exceto quando se utilizou um provete).

4.3.2. Descrição dos ensaios realizados

Determinação da porosidade aberta, massa volúmica real e aparente

O ensaio iniciou-se com a colocação dos provetes em estufa a $60\pm 5^{\circ}\text{C}$, durante 48 horas. Seguidamente, os provetes foram retirados da estufa e colocados num exsicador com sílica gel até atingirem a temperatura ambiente e a sua massa seca (m_{seca}) foi determinada.

Os provetes foram colocados no exsicador ligado a uma bomba de vácuo e a pressão foi progressivamente reduzida até aos 2,667Pa (20 mm Hg) e mantida durante 24 horas. De seguida, foi introduzida água lentamente no exsicador e o vácuo mantido por mais 24 horas. Posteriormente, a pressão atmosférica foi reposta lentamente deixando os provetes por 24 horas imersos em água, Figura 4.4.

A massa do provete imerso ($m_{hidrostática}$), foi obtida através da pesagem hidrostática e posteriormente, a massa saturada ($m_{saturada}$) obtida por pesagem do provete depois de retirado o excesso de água das faces com um pano húmido, Figura 4.4.



Figura 4.4 - Passos para a determinação da porosidade aberta, massa volúmica real e aparente.

Com a obtenção destes dados foi possível determinar a porosidade aberta, a massa volúmica real e aparente.

Para o cálculo do valor da porosidade aberta (P), massa volúmica real e aparente ($M_{vol.real}$ e $M_{vol.aparente}$) utilizaram-se as seguintes expressões, respetivamente:

$$P = \frac{m_{saturada} - m_{seca}}{m_{saturada} - m_{hidrostática}} \times 100 [\%] \quad (\text{Equação 4.3})$$

$$M_{vol.real} = \frac{m_{seca}}{m_{seca} - m_{hidrostática}} \times 10^3 [kg/m^3] \quad (\text{Equação 4.4})$$

$$M_{vol.aparente} = \frac{m_{seca}}{m_{saturada} - m_{hidrostática}} \times 10^3 [kg/m^3] \quad (\text{Equação 4.5})$$

Onde:

$m_{saturada}$ – massa do provete saturado [kg];

m_{seca} – massa seca do provete [kg];

$m_{hidrostática}$ – massa do provete quando imerso [kg].

Determinação da absorção de água após 48 horas de imersão e coeficiente de saturação

O objetivo do ensaio de absorção de água às 48 horas é a determinação do teor de água dos provetes imersos em água durante 48 horas à pressão atmosférica.

O ensaio iniciou-se com a colocação dos provetes em estufa a $60 \pm 5^\circ C$, durante 48 horas. Seguidamente, os provetes foram retirados da estufa e colocadas num exsiccador com sílica gel até atingirem a temperatura ambiente e a sua massa seca (m_{seca}) foi determinada.

Posteriormente, os provetes foram colocados num recipiente com água e deixados imersos durante 48 horas. Seguidamente, realizaram-se as pesagens dos provetes ($m_{imer48h}$) retirando o excesso de água das faces com um pano húmido.

Para o cálculo da absorção de água após 48 horas de imersão em água (W_{48}) e coeficiente de saturação (CS) foram utilizadas as seguintes expressões, respetivamente:

$$W_{48} = \frac{m_{imer48h} - m_{seca}}{m_{seca}} \times 100 [\%] \quad (\text{Equação 4.6})$$

$$CS = \frac{m_{imer48h} - m_{seca}}{m_{saturada} - m_{seca}} \times 100 [\%] \quad (\text{Equação 4.7})$$

Onde:

$m_{imer48h}$ – massa do provete após imersão em água durante 48 horas [kg];

m_{seca} – massa seca do provete [kg];

$m_{saturada}$ – massa do provete saturado [kg].

Determinação da cinética de absorção de água por capilaridade

Quando a estabilização do resíduo seco dos consolidantes foi atingido, os provetes foram impermeabilizados nas faces laterais, com resina epoxídica SIKADUR 32 N. A resina foi aplicada com uma demão e os provetes foram deixados a secar ao ar para que se procedesse à sua cura e em seguida foram secos em estufa ventilada a $50 \pm 5^\circ\text{C}$ até atingirem a massa seca (m_{seca}). Os provetes secos foram colocados sobre uma pilha de dez geotêxtis ($10 \times 10 \times 0,1 \text{ cm}$) com a superfície de tratamento em contacto com o geotêxtil (Figura 4.5).



Figura 4.5 - Provetes colocados sobre o geotêxtil durante o ensaio.

Foram pré-definidos intervalos de tempo para que os provetes fossem pesados (m_i), após a remoção do excesso de água, da superfície tratada, com um pano húmido. O processo de pesagem dos provetes foi executado de forma célere para que fossem colocados em contacto com a água.

Os intervalos de tempo estabelecidos para as medições da massa foram: o instante inicial do ensaio ($t = 0$), 2,5 min, 5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 25 min, 30 min, 35 min, 40 min, 45 min, 50 min, 1h, 1h15min, 1h30min, 1h45min, 2h, 2h30min, 3h, 4h, 5h, 6h, 7h, 8h e em intervalos alternados de 16h e 8h, até se atingirem as 48h de ensaio ou até à massa registada ser constante. Os recipientes com os provetes foram tapados entre pesagens para evitar a evaporação de água e foi mantido o nível de água durante todo o ensaio.

Com a informação obtida neste ensaio foram realizadas as curvas de absorção de água por unidade de área (M_i) para cada instante de ensaio, Equação 4.8, em função da raiz quadrada do tempo. Para o cálculo da absorção de água por capilaridade para cada instante (M_i) foi utilizada a seguinte expressão:

$$M_i = \frac{m_i - m_{seca}}{S} = \frac{\Delta m}{S} \text{ [kg/m}^2\text{]} \quad \text{(Equação 4.8)}$$

Onde:

M_i – quantidade de água absorvida por ação capilar ao fim do instante i [kg/m²];

m_i – massa do provete no instante i do ensaio de absorção capilar [kg];

m_{seca} – massa seca do provete, no início do ensaio [kg];

S – área da face em contacto com o geotêxtil [m²].

Com o declive inicial da curva (M_i/\sqrt{t}) determinou-se o coeficiente de capilaridade (CC).

Como as curvas de absorção de água em alguns casos não apresentam um troço inicial linear a determinação do coeficiente de absorção de água pode ser difícil de obter, por esse motivo foi calculado adicionalmente o integral das curvas de absorção de água para interpretar de forma mais fidedigna as diferenças entre os comportamentos de absorção de água para os diferentes produtos consolidantes, utilizando a seguinte expressão (Peruzzi *et al.* 2003):

$$\int_{t_0}^{t_f} f(Q) dt \quad \text{(Equação 4.9)}$$

Onde:

$f(Q)$ - quantidade de água no interior do provete em função do tempo;

t_f – tempo final do ensaio;

t_0 – tempo inicial do ensaio ($t = 0$).

Determinação da cinética de secagem

Neste ensaio, os provetes foram impermeabilizados nas faces laterais, com resina epoxídica SIKADUR 32 N, e a superfície oposta à da aplicação do consolidante foi isolada para garantir que a secagem ocorre segundo um fluxo unidirecional. A resina foi aplicada com uma demão e os provetes foram deixados a secar ao ar para que se procedesse à cura da resina e em seguida foram secos em estufa ventilada a $50 \pm 5^\circ\text{C}$ até atingirem a massa seca (m_{seca}). Posteriormente, os provetes foram saturados num exsiccador com recurso a uma bomba de vácuo e registou-se a massa saturada.

Por fim, em todos os provetes, procedeu-se ao isolamento da face não impermeabilizada (face oposta ao tratamento) utilizando uma película de plástico e *parafilm* para obter uma única superfície de secagem, Figura 4.6.

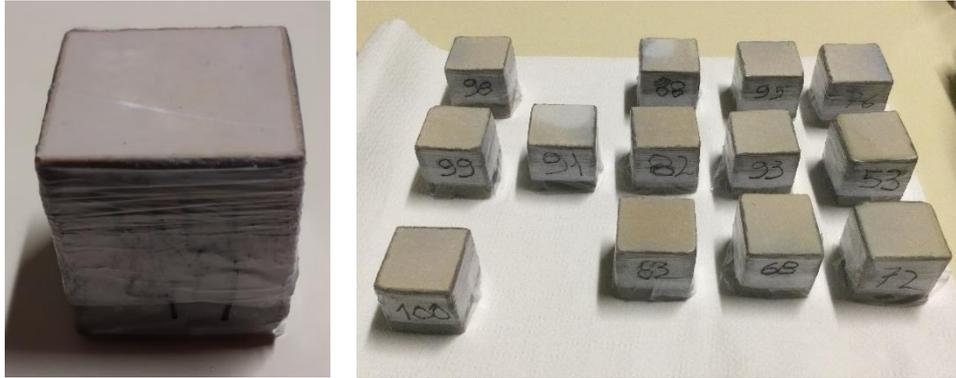


Figura 4.6 - Provetes impermeabilizados no decorrer do ensaio.

No decorrer do ensaio as condições de humidade ($52\% \pm 3,4$) e temperatura ($20^{\circ}\text{C} \pm 1,5$) foram controladas e a massa dos provetes (m_i) foi registada regularmente até à sua estabilização.

Com os valores registados, foi elaborado um gráfico com a evolução da quantidade de água por unidade de área em função do tempo (t_i), através da seguinte expressão:

$$M_i = \frac{m_i - m_{seca}}{S} \quad [\text{kg}/\text{m}^2] \quad (\text{Equação 4.10})$$

Onde:

M_i – quantidade de água por área no provete ao fim do instante i [kg/m^2];

m_i – massa do provete após decorrido instante i do ensaio de secagem [kg];

m_{seca} – massa seca do provete [kg];

S – área da face que permite a secagem do provete [m^2].

O índice de secagem (IS) é determinado através do integral da curva de secagem, em função do teor máximo de água e em relação ao intervalo de tempo necessário para a secagem, através da seguinte expressão:

$$IS = \frac{\int_{t_0}^{t_f} f(Q_i) \times dt}{Q_{max} \times t_f} \quad (\text{Equação 4.11})$$

Onde:

$f(Q_i)$ – quantidade de água no interior do provete em função do tempo;

Q_{max} – quantidade de água inicial;

t_f – tempo final do ensaio;

t_0 – tempo inicial do ensaio ($t = 0$).

Determinação da permeabilidade ao vapor de água

Para este ensaio os provetes do Bloco A2 e do Bloco A6 foram cortados com as dimensões médias de 3,0x3,0 [cm] e espessuras entre os 5 e 7 mm, formando “pastilhas”. Os provetes de mármore foram usados com as dimensões 4,0x4,0x3,0 [cm] e as faces laterais foram impermeabilizadas com resina epoxídica SIKADUR 32 N, para garantir um fluxo unidirecional, devido à elevada espessura dos provetes.

Neste ensaio caracteriza-se a facilidade de um material poroso se deixar atravessar por um fluido sob a ação de um gradiente de pressões, para o gerar foi utilizado o método da “cápsula seca”, onde o fluxo de difusão de vapor de água funciona de fora para dentro da cápsula. Os provetes foram fixados com mástique à parte superior de células de medição individual que continham no seu interior cloreto de cálcio, para garantir uma humidade relativa de 0%, Figura 4.7. As células de medição individuais foram colocadas numa caixa maior que continha uma solução sobressaturada de cloreto de sódio que garantiu uma humidade relativa de aproximadamente 75%.

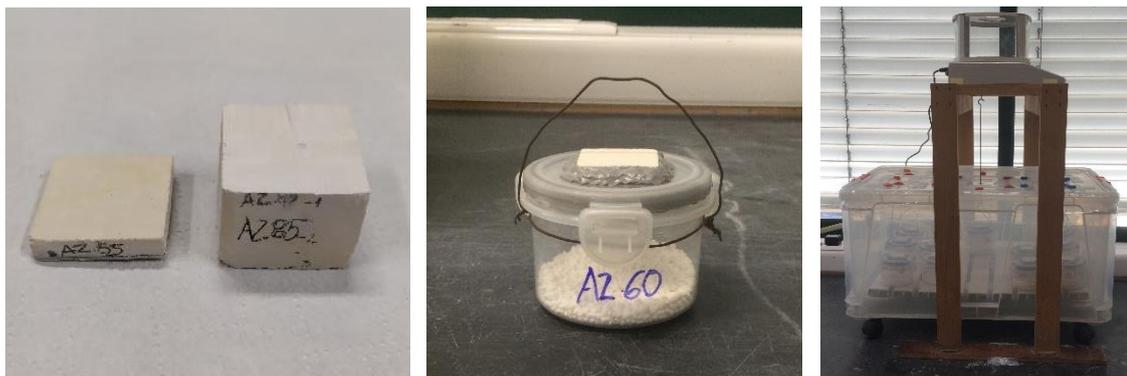


Figura 4.7 - Passos para a determinação do coeficiente de permeabilidade ao vapor de água.

Em seguida, procedeu-se ao controlo da evolução da massa das células de medição individuais ao longo do tempo, com pesagens diárias numa balança de precisão. Efetuou-se a monitorização da temperatura e humidade relativa no interior da caixa maior, que continha a solução salina.

Com os valores registados foi possível elaborar um gráfico com a evolução da massa, em função do tempo. No momento em que o fluxo de vapor de água que atravessava o provete era constante em função do tempo, ou seja, os pontos que definiam o gráfico formavam uma reta (regime estacionário), terminou-se o ensaio.

Com o quociente entre o declive da reta e a área do provete determina-se o fluxo de vapor de água (q_d), expresso em $[kg \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}]$. Com os valores anteriores, é possível calcular o coeficiente de permeabilidade ao vapor de água (Π), através da seguinte expressão:

$$\Pi = \frac{q_d \times e}{\Delta p} \quad [kg.m^{-2}.h^{-1}.Pa^{-1}] \quad \text{(Equação 4.12)}$$

Onde:

Π – Coeficiente de permeabilidade ao vapor de água $[kg.m^{-2}.h^{-1}.Pa^{-1}]$;

q_d – Fluxo de vapor de água $[kg.m^{-2}.h^{-1}]$;

e – espessura do provete $[m]$;

Δp – variação das pressões parciais de vapor de água entre atmosfera interior e exterior às células $[Pa]$.

A uma dada temperatura e humidade relativa, a pressão parcial de vapor de água é calculada através da expressão $P_{sat} \cdot Hr / 100$, em que a P_{sat} é a pressão saturada, depende da temperatura, foi usado o valor de 2486,8 Pa para 21°C, e Hr a humidade relativa. Deste modo, a variação de pressões de vapor de água pode ser calculada, através da seguinte expressão:

$$\Delta p = P_e - P_i = \frac{P_{sat} \times Hr_e}{100} - \frac{P_{sat} \times Hr_i}{100} \quad [Pa] \quad \text{(Equação 4.13)}$$

Onde:

P_e e P_i – pressão existente no exterior e no interior das células, respetivamente $[Pa]$;

Hr_e e Hr_i – humidade relativa no exterior e no interior das células, respetivamente $[\%]$;

P_{sat} – pressão de vapor de saturação $[Pa]$.

Caracterização colorimétrica

A caracterização colorimétrica dos provetes, antes e após tratamento, foi efetuada recorrendo a um espectro colorímetro KangGuang WSD-3A. A avaliação da cor foi efetuada de forma quantitativa através da determinação de coordenadas cromáticas num espaço tridimensional. Recorreu-se ao sistema CIELAB, determinando-se as coordenadas colorimétricas, L^* , a^* e b^* , Figura 4.9. Neste sistema de caracterização da cor: L^* representa a luminosidade de preto (0) a branco (100), a^* representa a posição entre o vermelho (+) e o verde (-) e b^* representa a posição do tom entre o amarelo (+) e o azul (-), Figura 4.8.

As coordenadas L^* , a^* e b^* foram obtidos diretamente das medições executadas. Através das coordenadas a^* e b^* foi possível determinar os valores de croma, ou seja, de saturação da cor, através da seguinte equação:

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad \text{(Equação 4.14)}$$

Os resultados L^* , a^* e b^* e C^* apresentados correspondem à média e o desvio padrão de 5 medições em diferentes posições na face superior de cada provete.

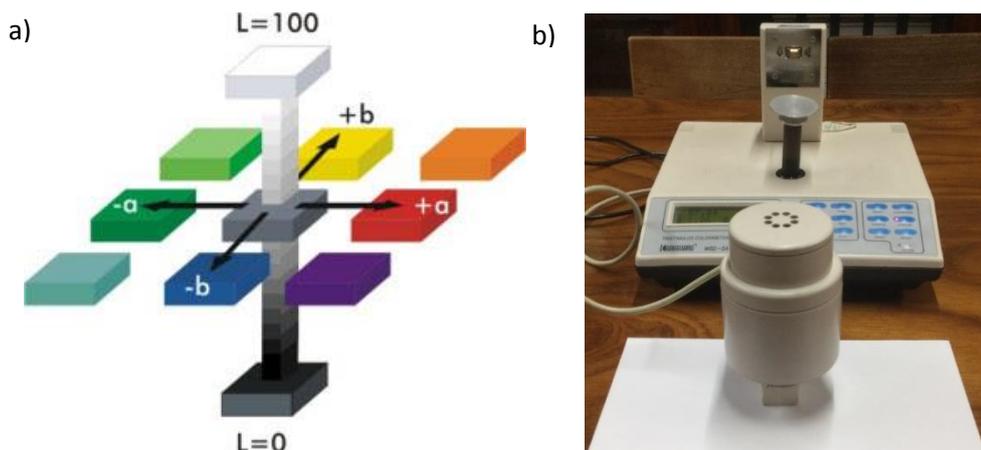


Figura 4.8 - Coordenadas no sistema CIELAB (a) e Espectro colorímetro (b).

A avaliação da variação de cor promovida pelos tratamentos foi efetuada através da análise das diferenças entre os valores médios das coordenadas cromáticas entre os provetes de referência (L_R^* , a_R^* , b_R^* e C_R^*) e tratados com consolidante (L_C^* , a_C^* , b_C^* e C_C^*), da quantificação da diferença total de cor (ΔE^*).

Diferença entre as coordenadas cromáticas:

$$\Delta L^* = L_R^* - L_C^* \quad (\text{Equação 4.15})$$

$$\Delta a^* = a_R^* - a_C^* \quad (\text{Equação 4.16})$$

$$\Delta b^* = b_R^* - b_C^* \quad (\text{Equação 4.17})$$

Diferença total de cor: $\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}}$ (Equação 4.18)

5. Resultados e discussão

5.1. Considerações iniciais

O presente capítulo apresenta os resultados da caracterização inicial dos provetes de mármore de Trigaches no estado são e degradado e dos provetes dos Blocos A2 e A6 da Pedra de Ançã no estado são, Figura 4.3.

Seguidamente são analisados os resultados das aplicações dos tratamentos nestas duas variedades pétreas carbonatadas, no sentido de compreender as diferenças essenciais entre as diferentes capacidades de tratamento dos vários produtos utilizados. Os efeitos destes produtos em propriedades consideradas relevantes do ponto de vista da sua (in)compatibilidade, como as propriedades de transporte de água ou a cor, são analisadas.

Após a realização dos ensaios em laboratório procede-se à avaliação comparativa do potencial de compatibilidade dos tratamentos de consolidação com recurso a uma metodologia proposta por Delgado Rodrigues e Grossi (2007). Nesta metodologia, todas as alterações às diversas propriedades causadas por um determinado consolidante, através de um determinado método de aplicação num determinado material pétreo são integradas e o tratamento classificado quanto ao seu potencial de (in)compatibilidade em relação a determinada variedade pétrea numa escala de 0 a 10.

5.2. Caracterização inicial das variedades pétreas

Na Tabela 5.1 apresentam-se os valores médios e os respetivos desvios padrões da porosidade aberta, da massa volúmica aparente e real, da absorção de água após 48 horas de imersão em água e do coeficiente de saturação, para as variedades pétreas em estudo. Os valores apresentados para o mármore e o Bloco A2 da Pedra de Ançã foram obtidos através da consulta bibliográfica dos documentos Sena da Fonseca *et al.* (2021)¹ e Sena da Fonseca *et al.* (2021)² e para o Bloco A6 da Pedra de Ançã calculados com base nos ensaios experimentais desenvolvidos no âmbito da presente dissertação.

Tabela 5.1 - Valor médio e desvio padrão da porosidade aberta (P), massa volúmica aparente e real ($M_{vol.aparente}$ e $M_{vol.real}$), absorção de água após 48 horas de imersão em água (W_{48}) e o coeficiente de saturação (CS) das variedades pétreas em estudo (n =número de provetes).

		n	P [%]	$M_{vol.aparente}$ [kg/m ³]	$M_{vol.real}$ [kg/m ³]	W_{48} [%]	CS [%]
Mármore de Trigaches	São*	20	0,5	2697	2711	0,18	-
	Degradado*	5	1,0	2687	2714	0,27	-
Pedra de Ançã	Bloco A2**	22	31,0	-	-	15,00	87,5
	Bloco A6	59	26,1±1,9	1996±52	2699±3	11,40±1,30	87,2±1,9

*(Sena da Fonseca *et al.* 2021¹); **(Sena da Fonseca *et al.* 2021²).

Através da Tabela 5.1 verifica-se que a porosidade do mármore degradado é o dobro do mármore são e que mesmo no seu estado degradado o mármore apresenta uma porosidade cerca de 30 vezes menor do que a porosidade da Pedra de Ançã. A massa volúmica aparente para ambos os materiais pétreos apresenta valores superiores para o Mármore de Trigaches em relação à Pedra de Ançã, no entanto, na massa volúmica real os valores para o mármore são próximos ao da Pedra de Ançã, visto ambos os materiais pétreos serem constituídos por calcite e apresentarem espaços porosos com formas distintas. Relativamente à absorção de água após 48 horas (W_{48}), tal como na porosidade aparente, os provetes de mármore são e degradado apresentam valores muito inferiores à Pedra de Ançã. Comparando os dois Blocos da Pedra de Ançã verificam-se ligeiras diferenças nas várias propriedades analisadas à exceção do coeficiente de saturação que apresentam valores muito idênticos.

A Figura 5.1 apresenta a cinética de absorção de água por capilaridade das variedades pétreas estudadas. As curvas de absorção de água do mármore permitem verificar que a degradação causa alterações muito significativas na cinética de absorção de água por capilaridade que se traduziu num aumento do coeficiente de capilaridade, Tabela 5.2. Os Blocos A2 e A6 da Pedra de Ançã apresentam propriedades equivalentes no que concerne à cinética de absorção de água por capilaridade.

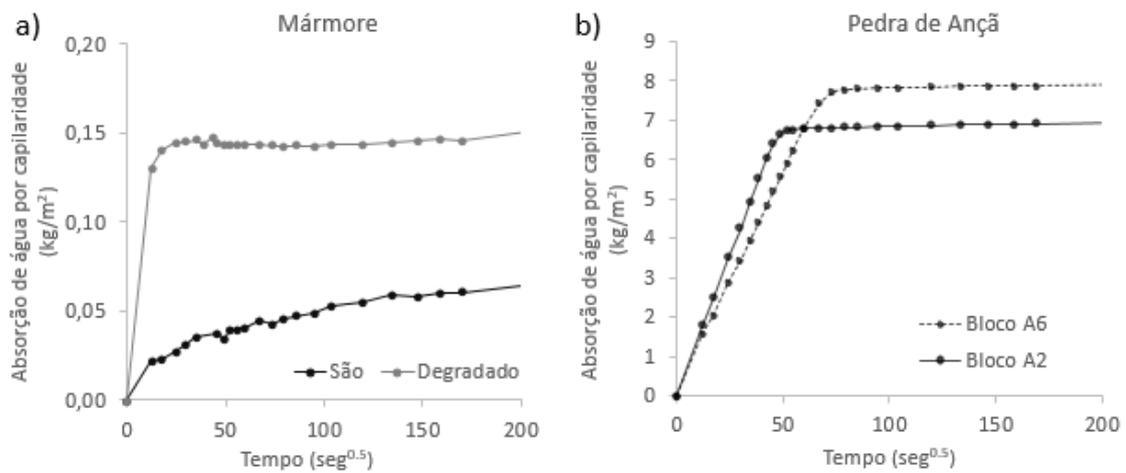


Figura 5.1 - Curvas de absorção de água: mármore (a) e Pedra de Ançã (b).

Através dos dados apresentados na Tabela 5.2 é possível relevar a significativa diferença entre os coeficientes de absorção de água exibidos pela Pedra de Ançã e pelo mármore.

Tabela 5.2 - Valor médio e desvio padrão do coeficiente de absorção de água por capilaridade (CC) e índice de secagem (IS) das variedades pétreas em estudo (n=número de provetes).

		CC		IS	
		n	$[\times 10^{-3} \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}^{1/2}]$	n	$[\times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{h}^2/\text{m}^2]$
Mármore de Trigaches	São	2	1,9±0,1	2	9,0±0,5
	Degradado	3	8,9±1,4	3	7,6±0,5
Pedra de Ançã	Bloco A2	3	142,8±2,2	3	12,3±0,4
	Bloco A6	3	114,3±7,5	3	8,6±0,6

Relativamente à cinética de secagem as variedades pétreas em estudo, cujas curvas são apresentadas na Figura 5.2, verificou-se que o mármore degradado exibe uma primeira fase de secagem com uma duração manifestamente superior à do mármore são. Os índices de secagem, calculados através das curvas de secagem, apresentam valores dentro da mesma ordem de grandeza para todos os materiais pétreos em estudo, contudo o Bloco A2 é o que apresenta maior facilidade na secagem e o Bloco A6 tem o índice de secagem compreendido entre o mármore degradado e o são.

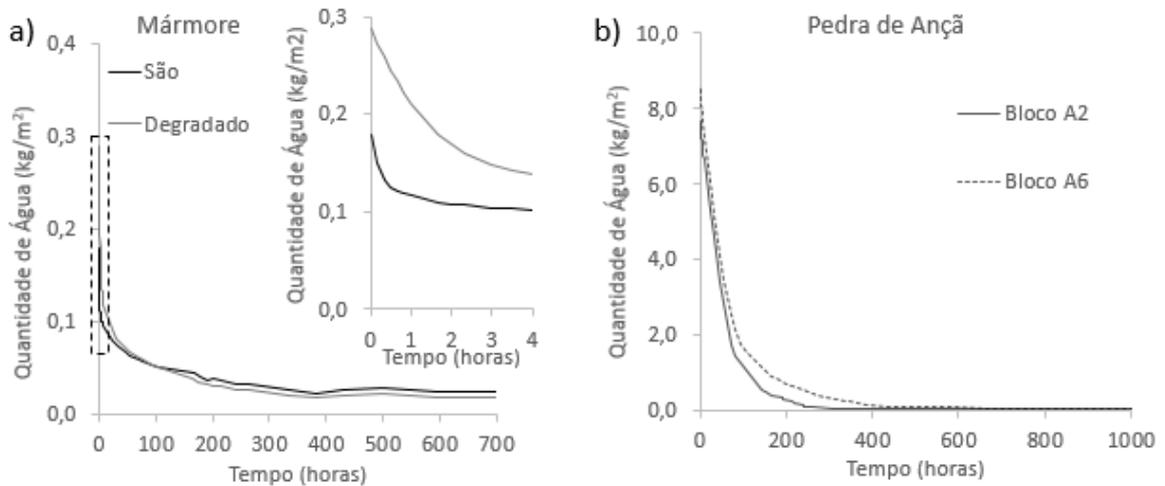


Figura 5.2 - Curvas de cinética de secagem: mármore (a) e Pedra de Ançã (b).

Na Figura 5.3 estão representados os valores dos coeficientes de permeabilidade ao vapor de água para o mármore e para os dois Blocos de Pedra de Ançã. Verifica-se que o procedimento de degradação dos provetes de mármore causou um aumento do coeficiente de permeabilidade ao vapor de água e que o Bloco A2 tem um coeficiente de permeabilidade ao vapor de água médio ligeiramente superior ao do Bloco A6.

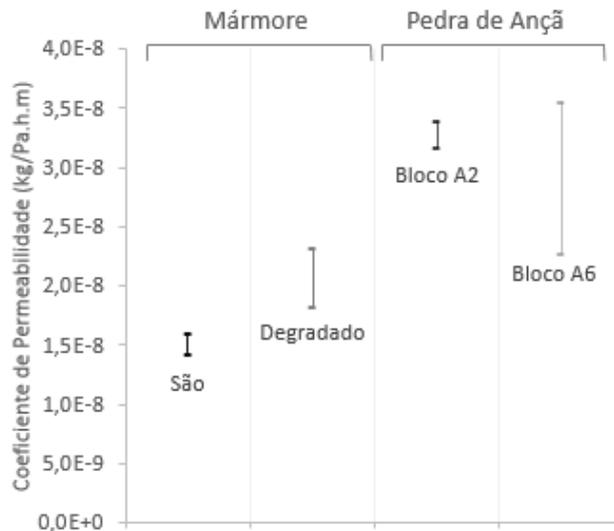


Figura 5.3 - Coeficientes de permeabilidade ao vapor de água: mármore e Pedra de Ançã.

5.3. Breve resumo dos tratamentos estudados – análise comparativa

5.3.1. Mármore

Na Figura 5.4 estão representadas as quantidades de produtos consolidantes absorvidos pelo mármore degradado como consequência da pincelagem até saturação aparente, T_{sat} , assim como as evoluções das franjas capilares originadas pelos produtos no decorrer da sua primeira aplicação (não foi possível observar as franjas capilares no decurso da segunda aplicação até à saturação aparente, T_{sat}). É igualmente apresentado o resultado em termos de produtos absorvidos causados por uma segunda aplicação (retratamento) dos produtos HCl.nHAp, HCl.nSiO₂ e HCl.PEG (Figura 5.4. (c)).

Os vários produtos consolidantes originaram quantidades de produto absorvido muito equivalentes e os desvios padrão observados para todos os casos estão relacionados com a heterogeneidade do mármore e na reduzida quantidade de produto absorvido em termos absolutos, o que implica uma menor precisão (Figura 5.4 (a)). Verifica-se que todos os produtos atingiram a profundidade de 30 mm numa primeira aplicação e que o produto consolidante DAP se destaca pela sua velocidade de penetração e o produto HCl.PEG pela sua maior dificuldade de penetração (Figura 5.4 (b)).

Na segunda aplicação dos consolidantes (HCl.nHAp, HCl.nSiO₂ e HCl.PEG), os valores do produto absorvido são equivalentes para os vários consolidantes e as quantidades absolutas aplicadas foram menores que na primeira aplicação do produto consolidante apesar do critério de aplicação ter sido o mesmo (Figura 5.4 (c)). Este facto é revelador da alteração da capacidade de absorção de consolidante após uma primeira aplicação.

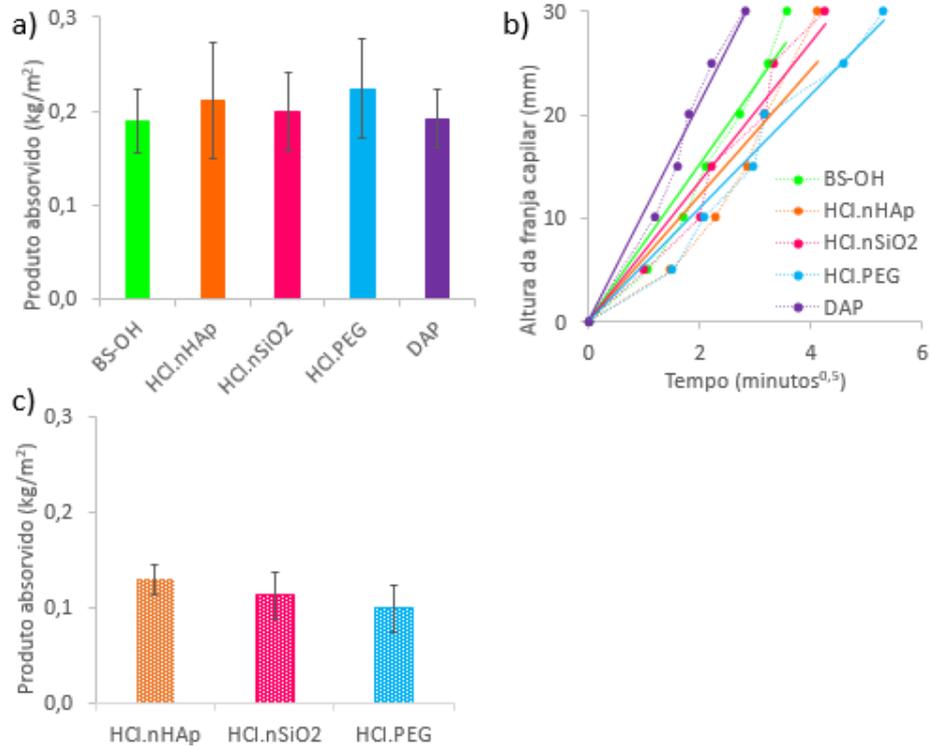


Figura 5.4 - Mármore: Produto absorvido - 1ª aplicação (a) e 2ª aplicação (c); e evolução da franja capilar para a 1ª aplicação (b).

Seguidamente à aplicação dos consolidantes, os provetes tratados foram mantidos numa câmara seca, em condições controladas de humidade e temperatura, e foi monitorizada a massa dos provetes até estabilizar (Figura 5.5 (a) e (b)).

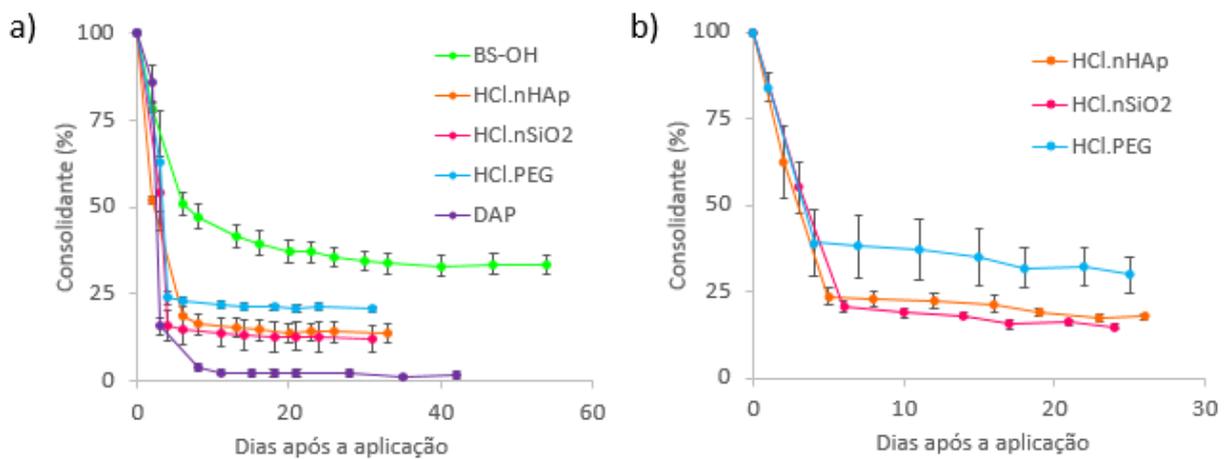


Figura 5.5 - Mármore: Evolução da massa - após 1ª aplicação (a) e após 2ª aplicação (b).

A evolução da secagem dos vários produtos é semelhante, isto é, a evaporação da maioria dos componentes voláteis dos consolidantes tende a ocorrer durante os primeiros dias, ao que se segue

uma segunda fase de secagem lenta até à estabilização da massa (Figura 5.5 (a) e (b)). O produto BS-OH apresenta um comportamento distinto, caracterizado por uma perda de massa mais gradual ao longo do tempo (Figura 5.5 (a)). Esta diferença é justificável pela inexistência de um solvente na sua composição inicial ao contrário dos restantes produtos que têm etanol ou água.

Através da evolução da massa dos provetes de mármore tratados ao longo do tempo foi ainda possível determinar os resíduos secos finais para cada tipo de produto (Figura 5.6). Neste aspeto também se destaca o produto BS-OH que apresenta um maior resíduo seco associado à inexistência de solvente. O produto DAP é o que apresenta menor resíduo seco, seguido dos produtos HCl.nHAp e HCl.nSiO₂ que têm valores muito próximos entre si e intermédios em relação aos restantes produtos.

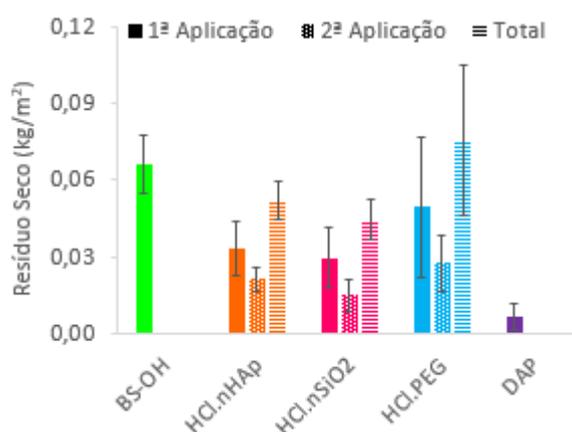


Figura 5.6 - Mármore: Resíduos secos após 1ª aplicação (todos os produtos), 2ª aplicação e total das duas aplicações (produtos HCl.nHAp, HCl.nSiO₂ e HCl.PEG).

As duas aplicações dos consolidantes HCl.nHAp e HCl.nSiO₂ não foram suficientes para originar quantidades de resíduo seco equivalentes à do produto BS-OH com apenas uma aplicação na estrutura porosa do mármore. Os provetes de mármore tratados com duas aplicações de consolidante HCl.PEG apresentam um resíduo seco médio final equivalente ao valor dos provetes de mármore tratados com BS-OH.

5.3.2. Pedra de Ançã

Os tratamentos de consolidação nos dois Blocos de Pedra de Ançã tiveram uma aplicação de produto consolidante e foi realizada por pincelagem, no Bloco A2 a aplicação foi feita até à saturação, T_{sat} , aparente e no Bloco A6 foi feita até aos 10 mm de profundidade, T_{10mm} , (observada nas faces laterais dos provetes).

Os tratamentos por pincelagem até saturação aparente, T_{sat} , no Bloco A2 da Pedra de Ançã causaram produtos absorvidos similares para os diversos consolidantes, de aproximadamente 6,0 kg/m² (Figura 5.7 (a)). Este tratamento permitiu que a franja capilar atingisse a face oposta da maioria dos provetes

(30 mm) no caso dos consolidantes BS-OH, DAP e HCl.nHAp, tendo atingido profundidades em torno dos 20 mm no caso dos produtos HCl.PEG e HCl.nHAp (Figure 5.7 (c)).

O tratamento cujo critério de paragem de aplicação é a chegada dos produtos até à profundidade de 10 mm (T_{10mm}), no Bloco A6 da Pedra de Ançã, originou quantidades de produtos absorvidos próximos de 2,0 kg/m², ou seja, três vezes inferior ao tratamento recorrendo a pincelagem até saturação aparente (Figura 5.7 (a) e (b)).

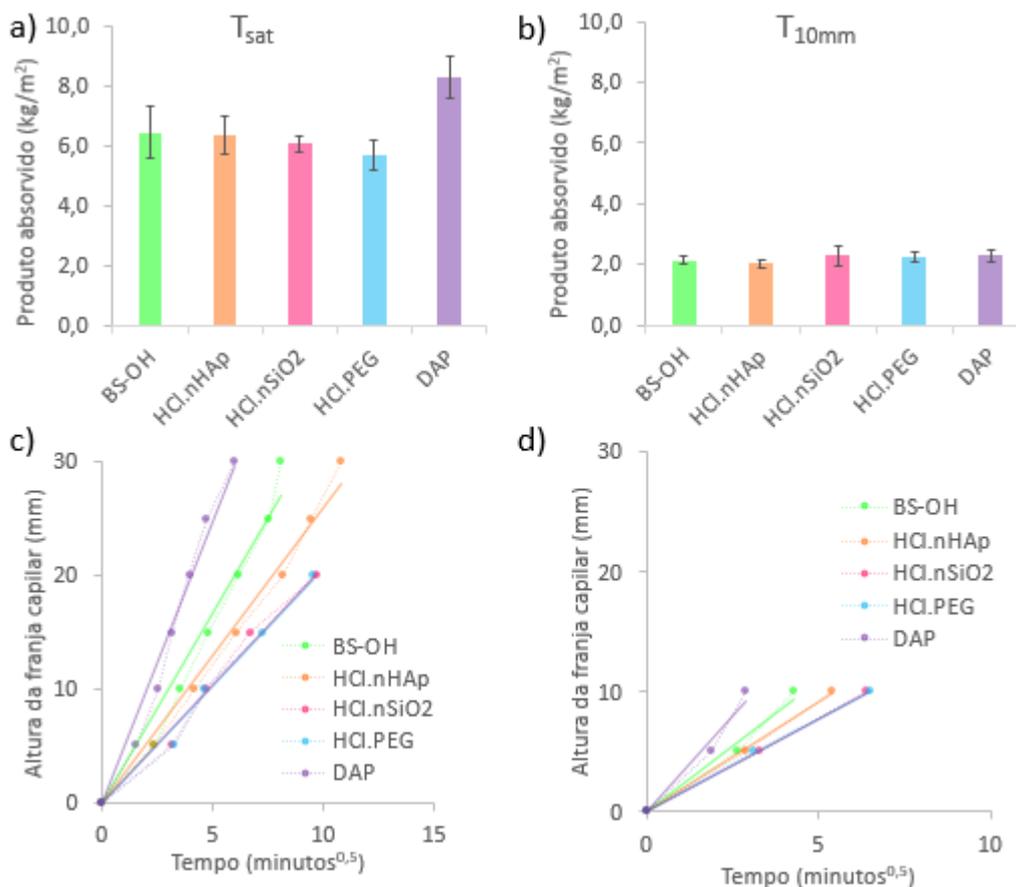


Figura 5.7 - Pedra de Ançã: Produto absorvido – Bloco A2 (a) e Bloco A6 (b); Evolução da franja capilar - Bloco A2 (c) e Bloco A6 (d).

Nos provetes do Bloco A2 da Pedra de Ançã, tratados até saturação aparente, a velocidade da franja capilar foi ligeiramente superior à dos provetes do Bloco A6 (Figura 5.7 (c) e (d)). Esta diferença está associada ao facto dos provetes do Bloco A6 ($P=26\%$) serem ligeiramente menos porosos que os provetes do Bloco A2 ($P31\%$).

À semelhança do procedimento utilizado no caso dos mármore, os provetes da Pedra de Ançã foram mantidos numa câmara seca após a aplicação dos consolidantes e as suas massas monitorizadas até estabilização (Figura 5.8 (a) e (b)).

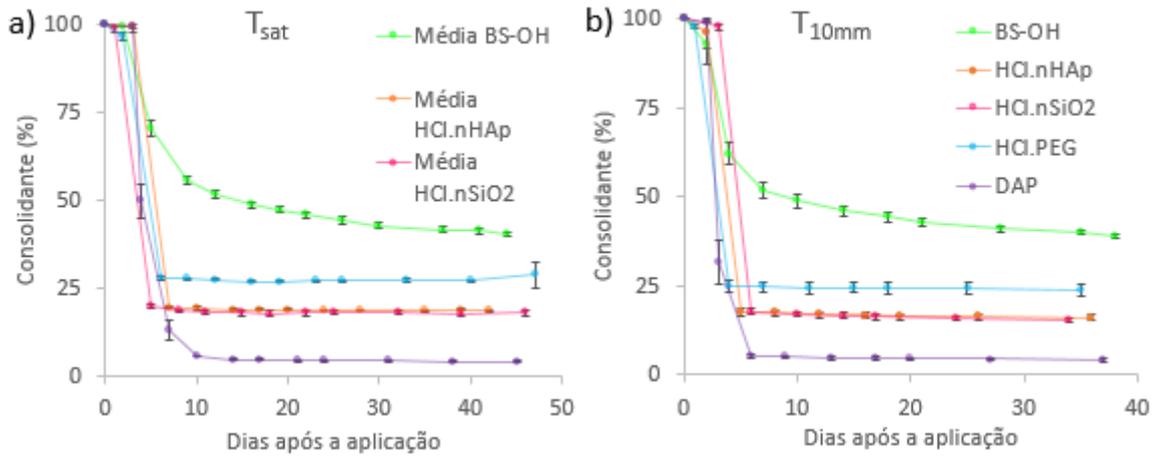


Figura 5.8 - Pedra de Ançã: Evolução da massa dos provetes após aplicação do consolidante – Bloco A2 (a) e Bloco A6 (b).

As evoluções de secagem dos vários produtos tendem a comportar-se de forma similar independentemente do critério de aplicação utilizado (Figura 5.8 (a) e (b)). As evoluções registadas para os vários produtos foram semelhantes ao que ocorreu para o caso dos mármore, isto é, a evaporação dos componentes voláteis ocorreu rapidamente para os produtos com solventes e o BS-OH apresentou uma velocidade de secagem mais gradual.

Também a relação entre os resíduos secos finais no caso dos tratamentos nos Blocos A2 (T_{sat}) e A6 (T_{10mm}) foi semelhante ao que ocorreu no caso do mármore, isto é, o produto BS-OH apresenta um maior resíduo seco e o produto DAP um resíduo seco muito reduzido para ambos os critérios de aplicação (Figura 5.9 (a) e (b)).

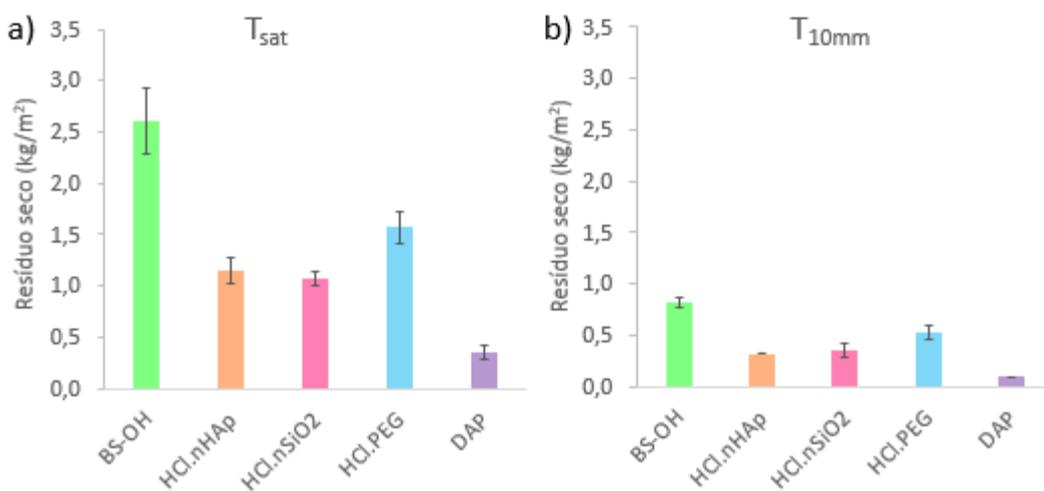


Figura 5.9 - Pedra de Ançã: Resíduo seco – Bloco A2 (a) e Bloco A6 (b).

Em termos absolutos, o critério de aplicação utilizado teve influência na quantidade de consolidante final, tendo a pincelagem até saturação aparente (Bloco A2) depositado 3 vezes mais material consolidante na estrutura porosa do material pétreo (após secagem) do que no tratamento em que se aplicaram os produtos até aos 10 mm de profundidade (Bloco A6).

5.3.3. Penetração dos produtos – análise comparativa

A Tabela 5.3. apresenta os resultados relativos à velocidade e profundidade de penetração para as variedades pétreas em paralelo no sentido de permitir uma comparação direta.

Como facilmente constatado dos capítulos anteriores, a ordem de grandeza no que diz respeito aos produtos absorvidos no caso do mármore e do Bloco A2 da Pedra de Ançã é distinta (aplicação até à saturação aparente), o produto absorvido pela Pedra de Ançã é cerca de 30 vezes superior ao do mármore (Tabela 5.1; Figura 5.4 (a); Figura 5.7 (a)), no entanto, as velocidades das franjas capilares dos produtos no mármore são o dobro das velocidades obtidas para a Pedra de Ançã (Tabela 5.3). Esta diferença na evolução da franja capilar, penetração do consolidante na pedra, está relacionada com a estrutura porosa das duas pedras, uma vez que, a Pedra de Ançã (calcário poroso) apresenta um sistema poroso constituído predominantemente por poros, enquanto os mármore são frequentemente materiais fissurados com uma estrutura planar e linear (Rodrigues *et al.* 2020).

Tabela 5.3 - Valores médios das velocidades das franjas capilares dos produtos consolidantes e penetração média máxima considerando número total de provetes tratados ($n=6$ ou 8); Número de provetes em que o consolidante alcançou a máxima profundidade (30 mm) (n_{max}) e número total de provetes tratados (n).

	Velocidade franja capilar (mm/min ²)			Penetração média (mm)			(n _{max} /n)		
	Mármore		Pedra de Ançã	Mármore*		Pedra de Ançã	Mármore		Pedra de Ançã
	Saturação aparente	Até 10 mm	Até 10 mm	Saturação aparente	Até 10 mm	Saturação aparente	Até 10 mm**	Até 10 mm**	
BS-OH	7,6	3,3	2,2	30	26	10	6/6	3/8	6/6
HCl.nHAp	6,1	2,6	1,8	21**	28	10	2/6	5/8	6/6
HCl.nSiO ₂	6,8	2,1	1,6	21**	19	10	2/6	6/8	6/6
HCl.PEG	5,5	2,1	1,5	18**	19	10	2/6	5/8	6/6
DAP	10,6	4,9	3,2	30	30	10	6/6	8/8	6/6

*Penetração média aparente: a franja capilar no caso do tratamento dos mármore foi dúbia nalguns dos provetes. ** Corresponde à primeira aplicação

Verifica-se que os mesmos produtos consolidantes tiveram profundidades de penetração finais diferentes, consoante o material pétreo onde foram aplicados (Tabela 5.3). O produto DAP foi o único que conseguiu atingir a máxima profundidade de penetração em todos os provetes tratados (Tabela 5.3). O produto BS-OH tende a atingir maiores profundidades de penetração no caso do mármore do

que na Pedra de Ançã, T_{sat} , e os produtos consolidantes HCl.nHAp, HCl.nSiO₂ e HCl.PEG tendem a atingir a profundidade máxima num maior número de provetes no caso dos Blocos A2 da Pedra de Ançã do que no caso do mármore. Com recurso ao ensaio DRMS e de ultrassons (Sena da Fonseca *et al.* 2021³) para a Pedra de Ançã e para o mármore, respetivamente, verificou-se que a ação consolidante é igual ou superior à franja capilar que se observou.

Para todos os produtos consolidantes foi obtida a respetiva viscosidade em laboratório com recurso a um viscosímetro. A viscosidade dos produtos consolidantes está na ordem de 1,6mPa (25°C) com a exceção do consolidante HCl.PEG, com 1,8mPa (25°C) que apresenta maior dificuldade de penetração (Figura 5.4 (b); Figura 5.7 (c) e (d)), (Sena da Fonseca *et al.* 2021³). Estes valores não permitem uma correlação direta com a evolução das várias franjas capilares dos diversos produtos. A uma maior capacidade de penetração de consolidante nos provetes seria expectável estar associada uma menor viscosidade, o que não se verifica regra. Este facto pode ser explicado pelo aumento da viscosidade de alguns produtos no decurso da sua aplicação o que influencia as velocidades globais de penetração.

5.4. Avaliação do efeito dos tratamentos nas propriedades iniciais dos materiais pétreos

5.4.1. Mármore

Os mármore degradados foram tratados por pincelagem com produtos consolidantes até à saturação aparente, a cinética de absorção de água dos provetes de mármore não tratados e tratados encontra-se representada na Figura 5.10. O comportamento das curvas de absorção de água por capilaridade da generalizada dos provetes tratados de mármore degradados assim como da sua cinética inicial mantiveram-se mais próximos dos provetes num estado degradado do que num estado são (Figura 5.10 (a)).

No entanto, os coeficientes de capilaridade calculados (Figura 10 (b)) mostram uma proximidade ao coeficiente obtido para os provetes são nalguns dos casos, no entanto, esta proximidade pode ser enganadora uma vez que o coeficiente de capilaridade de provetes no estado são é de difícil determinação devido às reduzidas quantidades de água envolvidas. Neste sentido, a análise do valor de absorção de água calculado através do integral das curvas, para o instante 100 seg^{0.5} que se revelou mais sensível, (Figura 5.10 (c)) mostra-se útil uma vez que poderá ser uma representação mais fiável as verdadeiras alterações introduzidas.

Assim, verifica-se que a aplicação de produtos consolidantes no mármore degradado levaram a uma redução ligeira da absorção de água por capilaridade que, no entanto, se manteve muito distante da absorção de água por capilaridade original do mármore no estado são (Figura 5.10 (c)).

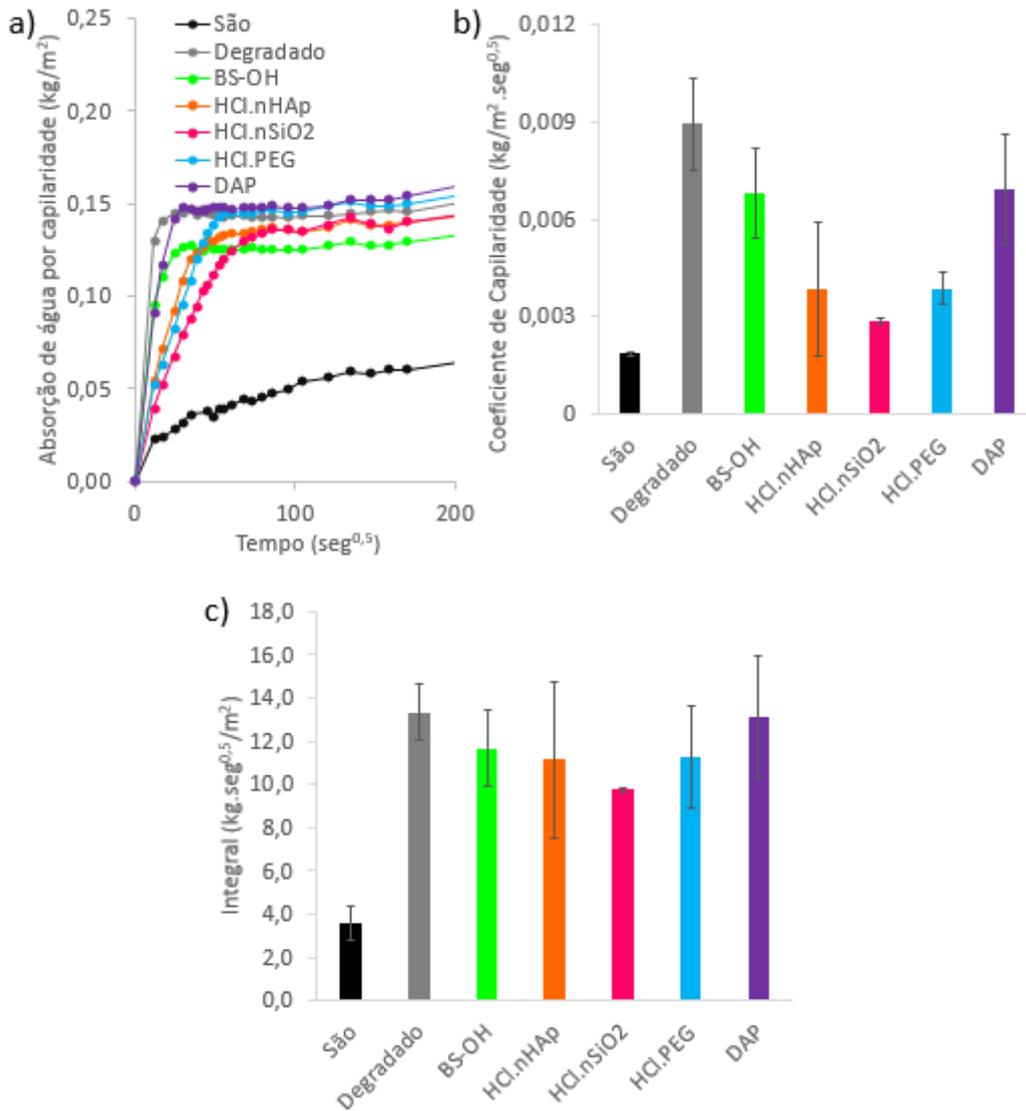


Figura 5.10 - Mármore: Curvas de absorção de água (a), coeficiente de absorção de água (b) e integrais das curvas de absorção de água por capilaridade para o instante 100 seg^{0.5} (c).

As curvas de secagem obtidas para os vários provetes dividem-se em duas fases, a primeira fase é caracterizada pelo transporte de água na fase líquida para a superfície do provete seguido por evaporação e a segunda fase corresponde à diminuição do transporte de água na fase líquida e um aumento da difusão de vapor de água (CEN. EN 16322:2013) (Figura 5.11 (a)). Os provetes não tratados são os que apresentam a primeira fase da curva de secagem mais curta, de aproximadamente de uma hora, ou seja, os provetes são os que apresentam menor condutividade líquida. Para os provetes não tratados degradados, a primeira fase da curva de secagem é a mais longa, entre duas a três horas, de todos os provetes, apresentando assim a maior condutividade líquida (Figura 5.11 (a)).

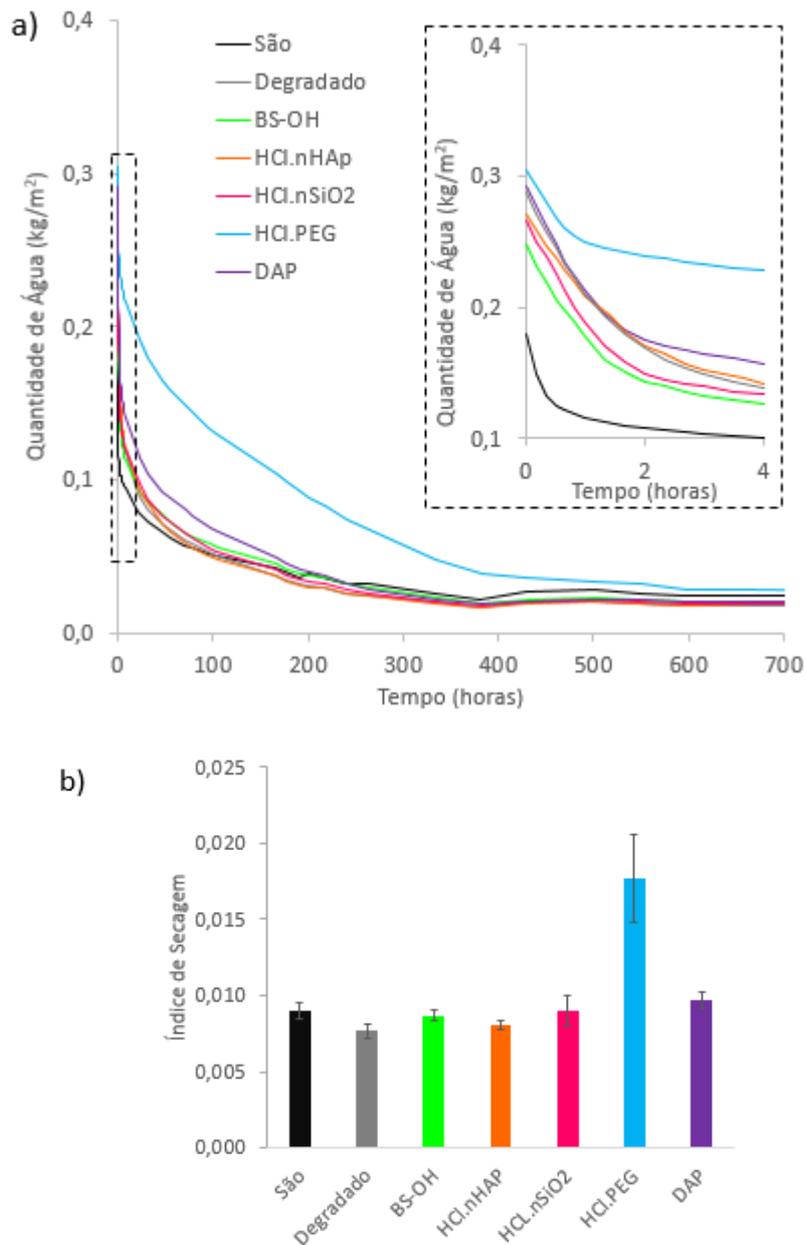


Figura 5.11 - Mármore: curva de secagem (a) e índice de secagem para o instante 500horas (b).

Os tratamentos nos provetes degradados trataram originaram uma ligeira redução da condutividade líquida, no entanto, essa alteração não foi suficiente para restabelecer as propriedades dos provetes não tratados sãos. A aplicação do produto HCl.PEG, no tratamento dos provetes degradados de mármore foi o que apresentou maior alteração nas propriedades da cinética de secagem (Figura 5.11 (b)).

Os tratamentos causaram importantes reduções no coeficiente de permeabilidade ao vapor de água original dos provetes degradados. Esta redução permitiu, em média, restabelecer as características de permeabilidade ao vapor de água do mármore no seu estado são (Figura 5.12). Não é possível distinguir

a ação de nenhum dos produtos uma vez que os valores de coeficiente de permeabilidade são análogos para os 5 casos.

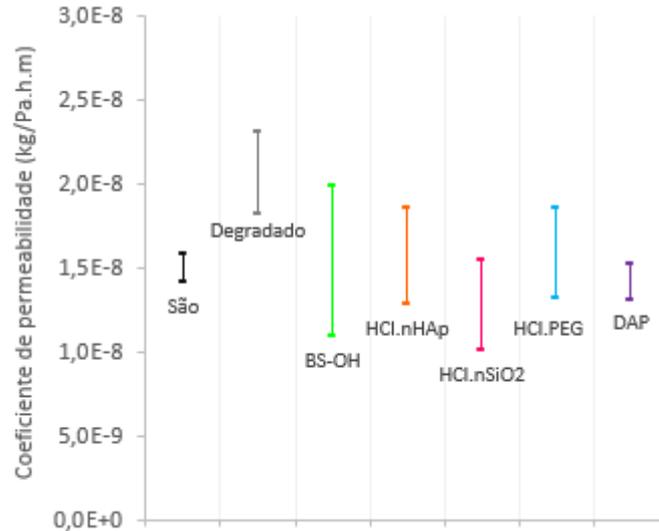


Figura 5.12 - Mármore: coeficiente de permeabilidade ao vapor de água.

Relativamente às alterações na aparência estética dos provetes de mármore, nomeadamente, as alterações à cor original, os tratamentos originaram uma alteração tendencial da cor segundo a coordenada colorimétrica b^* , isto é, os provetes ficaram ligeiramente amarelados, no entanto segundo as coordenadas colorimétricas L^* e a^* os valores dos estão compreendidos no desvio padrão das coordenadas dos provetes sãos (Figura 5.13 (a) e (b)). O produto consolidante BS-OH é o que tem maior impacto na diferença total de cor ($\Delta E^* \approx 3$) entre todos os produtos consolidantes aplicados (Figura 5.13 (c)), que contudo, a diferença total de cor encontra-se abaixo de 5, o que segundo alguns autores é o limite aceitável (Sasse, 2001).

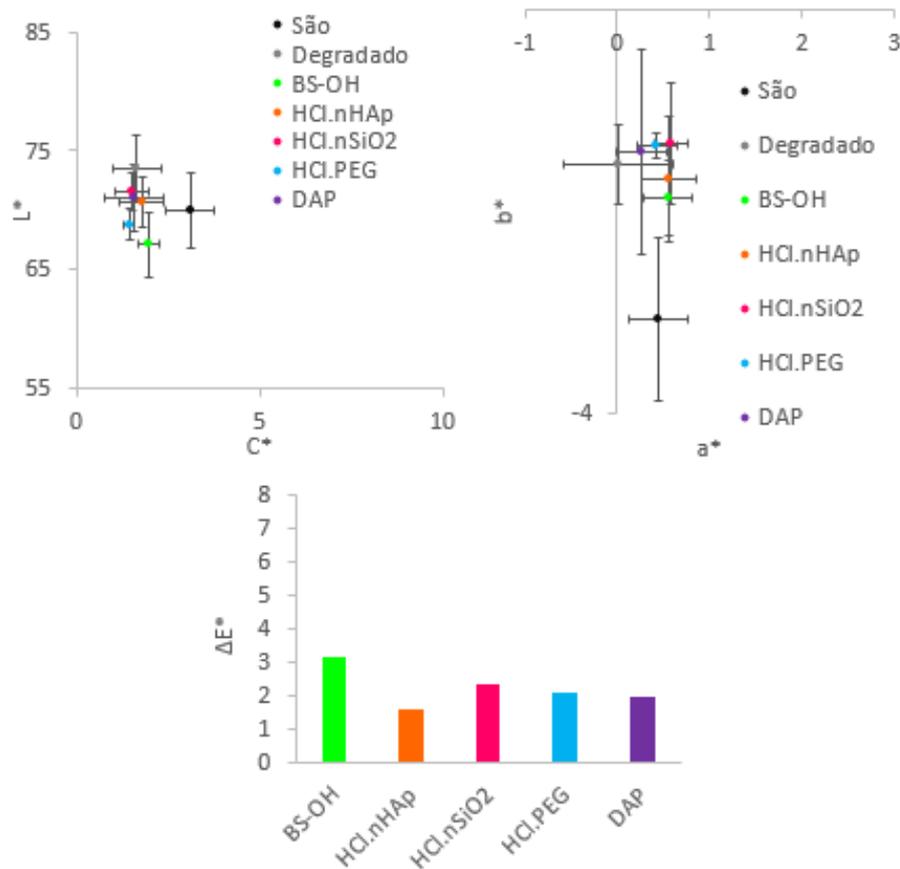


Figura 5.13 - Mármore: valores L^* e C^* (a), valores b^* e a^* (b), Diferença total de cor em relação aos provetes sãos (c).

5.4.2. Pedra de Ançã

Os provetes de Pedra de Ançã do Bloco A2 foram aplicados até à saturação aparente e os provetes do Bloco A6 foram aplicados até 10mm de profundidade para os diferentes produtos consolidantes. Na Figura 5.14, para ambos os métodos de aplicação foram representadas as características da cinética de absorção de água por capilaridade.

Os provetes não tratados apresentam na fase inicial da curva de absorção de água valores superiores aos provetes tratados com qualquer um dos consolidantes, contudo estas alterações causada pelos tratamentos não são drásticas, com a clara exceção dos provetes tratados com BS-OH (Figura 5.14 (a), (b), (c) e (d)).

Os valores máximos de absorção das curvas são aproximados aos valores das referências correspondentes (exceto para o BS-OH) o que indica que não houve um preenchimento significativo do espaço poroso com material consolidante dado o reduzido resíduo seco dos consolidantes, como verificado no capítulo 5.3. Na aplicação até à saturação aparente, os provetes tratados com HCl.nSiO₂, HCl.PEG e DAP apresentam valores máximos superiores à referência, que pode advir da heterogeneidade dos provetes.

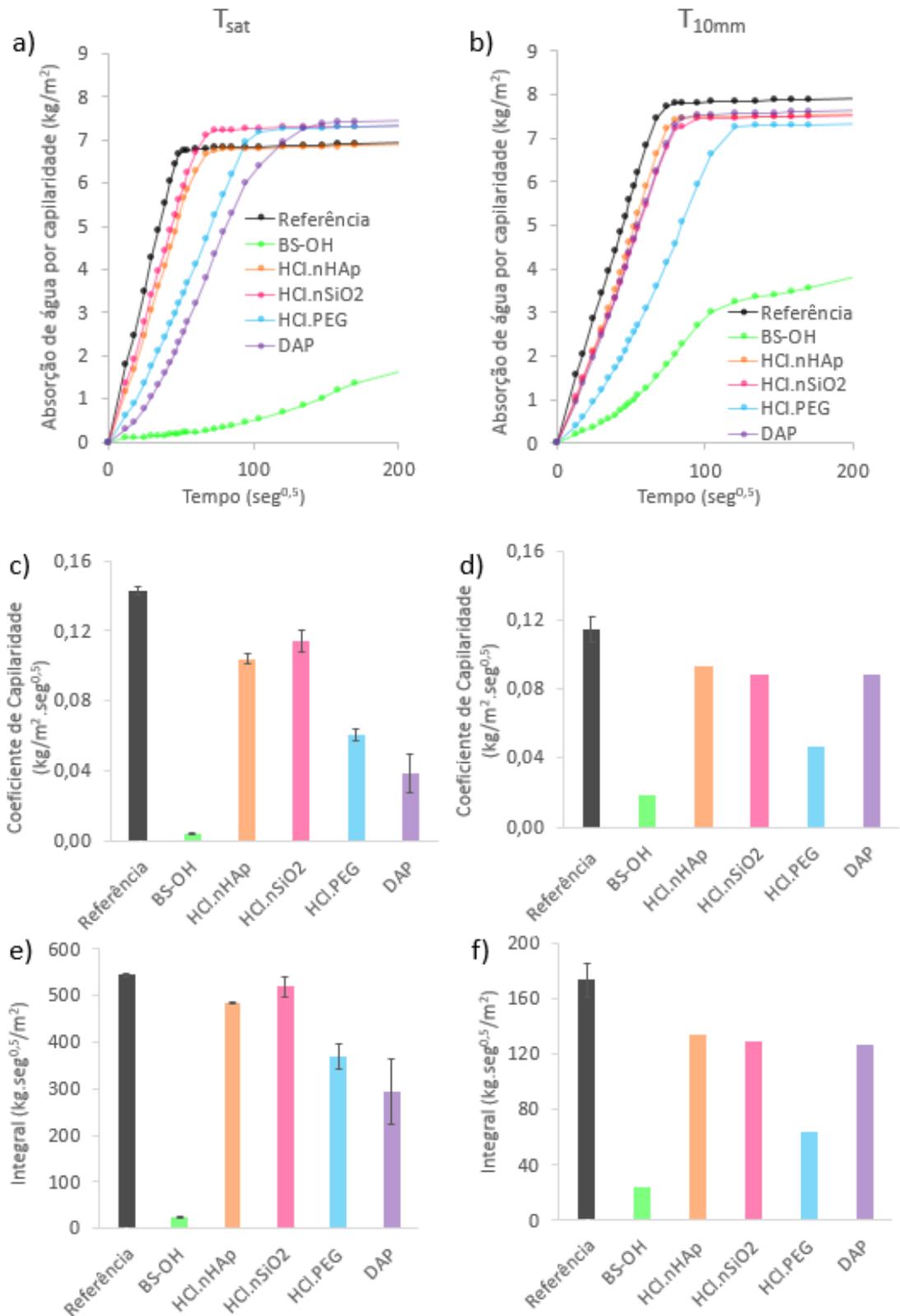


Figura 5.14 - Pedra de Anã: curvas de absorção de água – Bloco A2 (a) e Bloco A6 (b); coeficiente de absorção de água - Bloco A2 (c) e Bloco A6 (d); integrais das curvas de absorção de água por capilaridade para o instante – Bloco A2: $100seg^{0,5}$ (e) e Bloco A6: $55 seg^{0,5}$.

Na Pedra da Ançã o produto BS-OH apresentou um maior impacto relativamente aos provetes não tratados nas características de absorção de água por capilaridade, com o maior resíduo seco, o produto HCl.PEG apresentou um impacto intermédio, com um resíduo seco intermédio e os provetes tratados com nanopartículas, HCl.nHAp e HCl.nSiO₂, apresentam o menor impacto, menor resíduo seco (Figura 5.9 (a) e (b); Figura 5.14 (a) e (b)). Os produtos BS-OH e DAP são os que apresentam maior impacto na alteração das características de absorção de água por capilaridade com a intensificação da aplicação do produto consolidante, no caso do DAP, a consecutiva pincelagem até saturação aparente terá originado uma acumulação de produto à superfície como sugere a evolução inicial não linear da curva de absorção de água (Figura 5.14 (a)).

A redução da quantidade de produto aplicado (aplicação até profundidade de 10 mm) permitiu diminuir a influência das características de absorção de água por capilaridade dos produtos BS-OH e especialmente DAP (Figura 5.14 (b)), no entanto, o impacto do HCl.PEG mostrou-se mais ao menos indiferente à aplicação utilizada.

Globalmente o produto BS-OH mostrou um comportamento diferente em relação aos outros produtos, provavelmente devido a uma combinação de fatores: elevado resíduo seco em relação aos restantes consolidantes e às suas características químicas particulares. Este efeito “hidrófugo” já se verificou para outros produtos comerciais (Sena da Fonseca *et al.* 2017), e resulta da reduzida velocidade das reações de hidrólise destes produtos que permanecem “hidrófugos” durante um elevado período de tempo (Karatasios *et al.* 2017).

A aplicação de produtos consolidantes teve também algum impacto no comportamento de secagem dos provetes (Figura 5.15 (a) e (b)). Em todo o caso, o andamento da primeira fase das curvas de secagem não se apresentam drasticamente distintos em relação à curva de referência dos provetes não tratados, com exceção do BS-OH para ambos os tratamentos (Figura 5.15 (a) e (b)).

Considerando os dois métodos de aplicação, verificou-se que uma aplicação mais intensa (até saturação aparente) influencia mais as características das curvas de secagem que uma aplicação em que a quantidade de produto absorvido foi menor (até 10 mm) (Figura 5.15 (a), (b), (c) e (d)).

De um modo geral, os provetes tratados com produtos com nanopartículas, HCl.nHAp e HCl.nSiO₂, apresentam menor impacto nas características de secagem, o produto DAP um impacto intermédio e os produtos BS-OH e HCl.PEG um impacto mais relevante nas características da cinética de secagem (Figura 5.15 (a), (b), (c) e (d)).

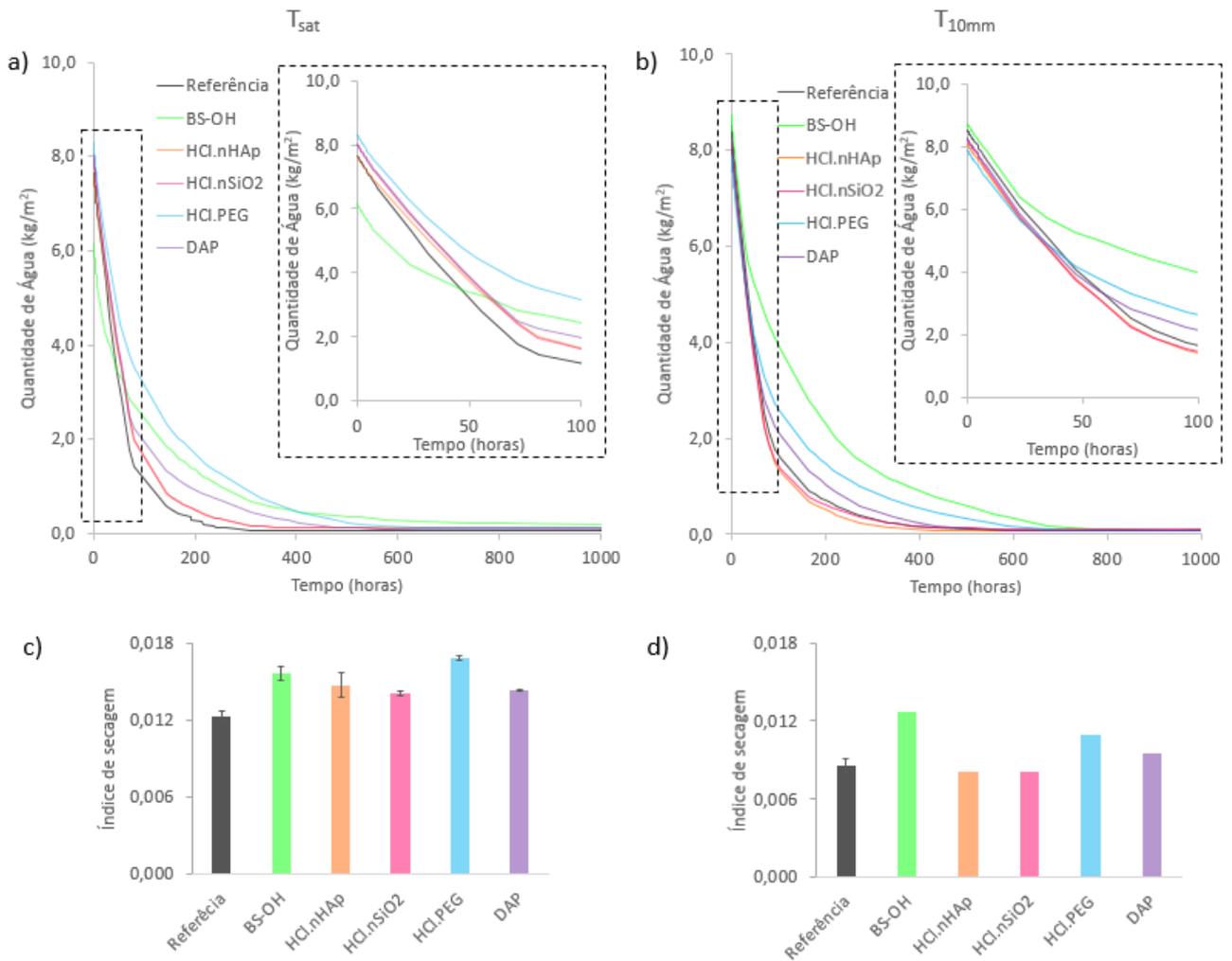


Figura 5.15 - Pedra de Ançã: curva de secagem: Bloco A2 (a) e Bloco A6 (b) e índice de secagem: Bloco A2 para o instante 700horas (c) e Bloco A6 para o instante 1000horas (d).

Relativamente ao coeficiente de permeabilidade ao vapor de água registaram-se alterações em relação aos provetes não tratados, ou seja, ocorreu uma redução da permeabilidade ao vapor de água para ambos os métodos de aplicação, com a exceção do produto HCl.nSiO₂ nos provetes até à saturação aparente (Figura 5.16 (a) e (b)).

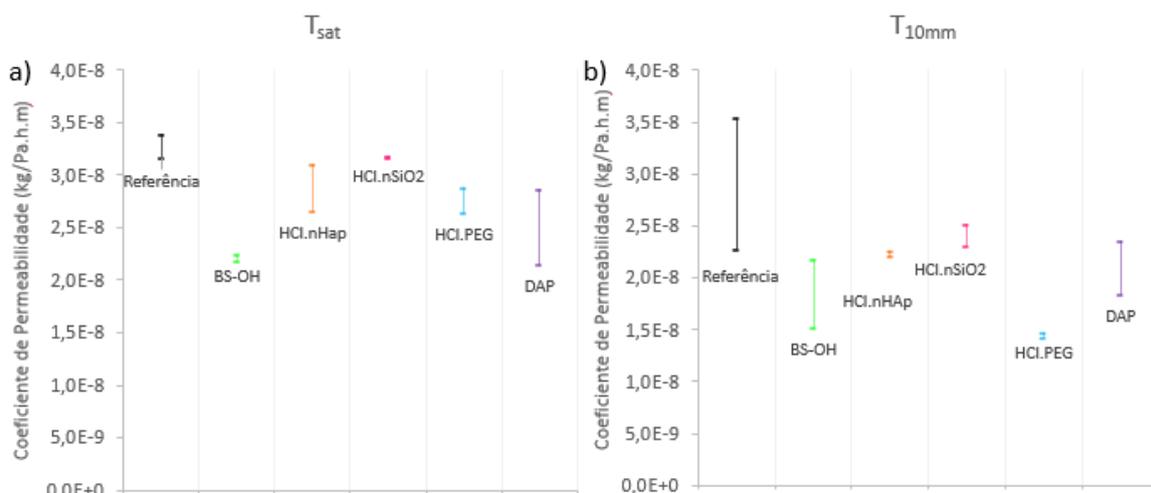


Figura 5.16 - Pedra de Ançã: coeficiente de permeabilidade ao vapor de água: Bloco A2 (a) e Bloco A6 (b).

Verificaram-se ainda alterações generalizadas na aparência da Pedra de Ançã, nomeadamente nas coordenadas colorimétricas L^* e b^* , independentemente do método de aplicação (Figura 5.17 (a), (b), (c) e (d)). Os tratamentos conduziram a que os provetes tratados se encontrem mais escuros e amarelos que os provetes não tratados. Os provetes de Pedra de Ançã mostram-se mais suscetíveis a alterações de cor que o mármore por ser um material mais claro e uniforme.

A aplicação de produtos consolidantes até à saturação aparente causou uma maior alteração de cor em relação à aplicação até 10 mm de profundidade, com a exceção do produto HCl.PEG (Figura 5.17 (e) e (f)). Os resultados obtidos para o produto HCl.PEG podem estar associados a heterogeneidades decorrentes da aplicação. Os provetes tratados com nanopartículas, HCl.nSiO₂ e HCl.nHAp, apresentam uma menor impacto na variação de cor estando mais próximos dos provetes não tratados, os provetes tratados com DAP apresentam um comportamento intermédio e os provetes tratados com BS-OH têm a maior variação de cor (Figura 5.17 (e) e (f)). Em qualquer um dos casos o valor de $\Delta E^*=5$ não é ultrapassado, com a exceção do HCl.PEG. Este valor é considerado por vários autores como uma importante limite, uma vez que, que valores superiores a 5 permitem o reconhecimento visual por comparação direta (Sasse, 2001).

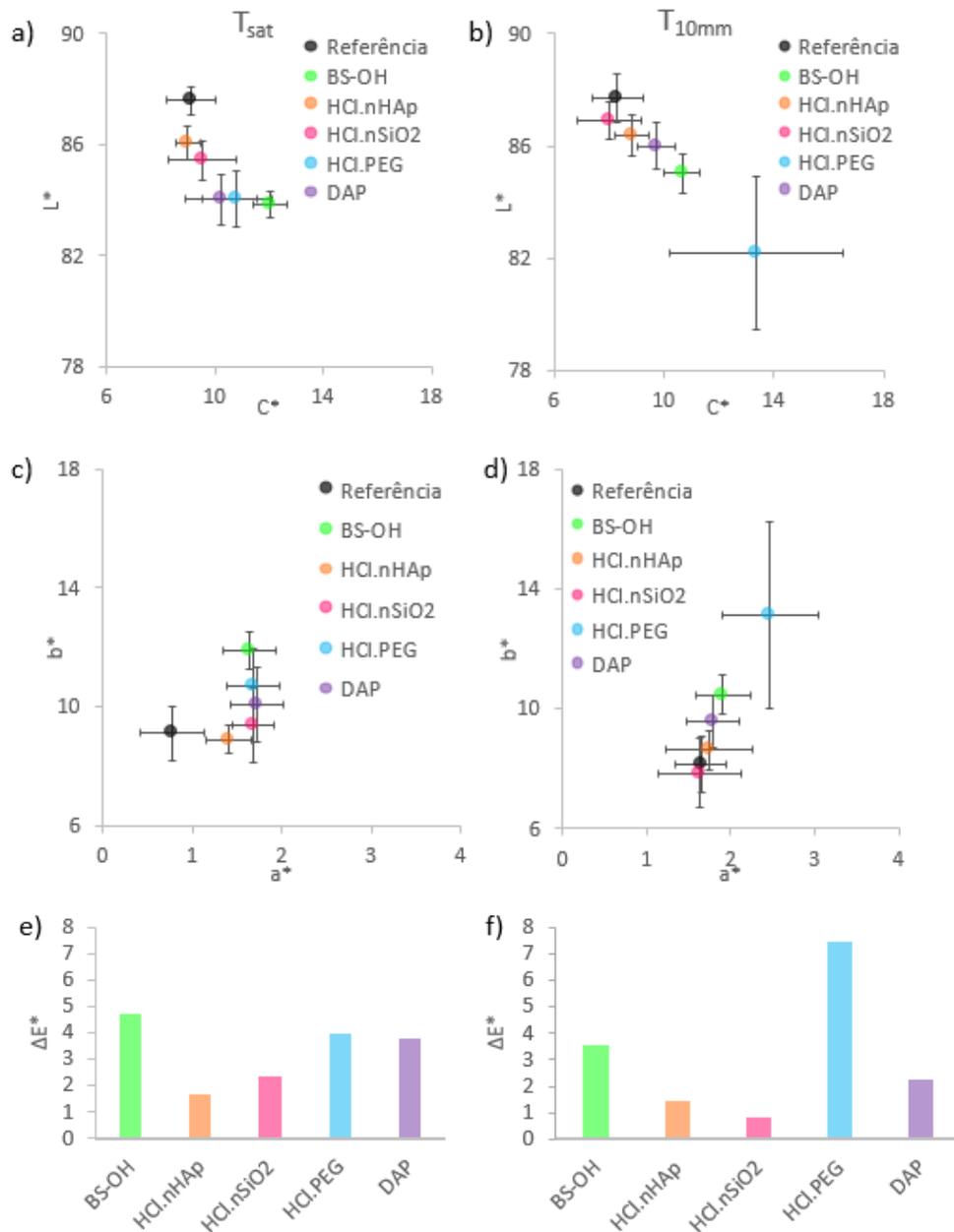


Figura 5.17 - Pedra de Ançã: valores L^* e C^* : Bloco A2 (a) e Bloco A6 (b); valores b^* e a^* : Bloco A2 (c) e Bloco A6 (d); Diferença total de cor: Bloco A2 (e) e Bloco A6 (f).

5.5. Avaliação da compatibilidade

No presente subcapítulo pretende-se avaliar o potencial de compatibilidade dos tratamentos de consolidação realizados nos diferentes suportes através da aplicação do método multicritério proposto por Delgado Rodrigues e Grossi (2007) e com as adaptações propostas por Sena da Fonseca (2018), apresentado no capítulo 3.4.

Este método permite integrar cada um dos indicadores de compatibilidade em análise nos subcapítulos anteriores, 5.4.1 e 5.4.2, no sentido de realizar uma avaliação global do potencial de compatibilidade dos vários tratamentos consolidantes com a variedade pétrea tratada.

Para o mármore, foram avaliados os seguintes indicadores de compatibilidade: diferença de cor, profundidade de penetração, coeficiente de absorção de água, índice de secagem e permeabilidade ao vapor de água para a aplicação do método multicritério (Delgado Rodrigues & Grossi, 2007).

A avaliação relativa aos tratamentos efetuados em Pedra de Ançã foi suportada nos indicadores de compatibilidade enunciados para o mármore aos quais foram adicionados o resíduo seco e a formação de crosta superficial endurecida, indicadores utilizados por Sena da Fonseca (2018) na aplicação do método multicritério (Delgado Rodrigues & Grossi, 2007).

Em ambas as situações, os indicadores de compatibilidade são expressos através da percentagem da variação dos valores das características em causa avaliadas em provetes não tratados e tratados face aos respetivos valores obtidos em provetes não tratados, Equação 5.1.

$$\% \text{ da variação} = \frac{NT-T}{NT} \times 100 \quad (\text{Equação 5.1})$$

Onde,

NT – provetes não tratados;

T – provetes tratados.

Deste modo, quando os valores percentuais tomam valores positivos significa que as características dos provetes tratados têm valores inferiores às dos provetes não tratados. Os indicadores relativos às variações de cor e profundidade de penetração são apresentados através da diferença total de cor, calculada de acordo com a Equação 4.17, e da espessura de material que regista incremento de coesão, respetivamente.

5.5.1. Mármore

Uma vez que os tratamentos estudados em mármore foram aplicados em provetes previamente degradados por ação térmica, o estudo da sua potencial compatibilidade foi efetuado tomado como referência não só o mármore degradado não tratado como o mármore não tratado, sendo os respetivos valores dos indicadores de compatibilidade apresentados nas Tabelas 5.4 e 5.5, respetivamente.

É possível verificar que todos os indicadores de compatibilidade relativos a propriedades de transporte de água evoluíram num sentido desfavorável em relação às características iniciais do material não tratado. Em termos relativos, a absorção de água por capilaridade foi a propriedade de transporte de água que globalmente sofreu maiores modificações e o índice de secagem aquele que se demonstrou ser mais dependente das características de produto utilizado.

Tabela 5.4 - Tratamentos aplicados em mármore degradado - Valores dos indicadores de compatibilidade tomando como referência as características dos provetes degradados não tratados.

Indicador de compatibilidade Ref.: Mármore degradado não tratado	BS-OH	HCl.nHAp	HCl.nSiO₂	HCl.PEG	DAP
Profundidade de Penetração (mm)	30	21	21	18	30
Varição do Coeficiente de absorção de água (%)	24	56	67	56	22
Varição do índice de secagem (%) (*)	-13	-5	-17	-132	-27
Varição da permeabilidade ao vapor de água (%)	24	37	22	23	30
Diferença de cor (ΔE^*)	4,8	1,7	2,3	4,0	3,8

(*) - Valores negativos do índice de secagem correspondem a maior dificuldade de secagem (incompatibilidade).

No que se refere às alterações de cor e à profundidade de penetração dos produtos, o produto BS-OH foi o que promoveu alterações mais relevantes e a generalidade dos produtos originaram tratamentos em que ação de consolidação foi identificada até uma profundidade da ordem de 20 a 30 mm.

O produto HCl.PEG demonstrou claramente um maior potencial para alteração das propriedades iniciais do material tratado, uma vez que foi o produto que promoveu reduções mais significativas das características de secagem (157%) e das mais relevantes no coeficiente de absorção de água por capilaridade (56%). Note-se porém que, é necessária uma análise mais detalhada, com recurso à atribuição de ponderações os indicadores de compatibilidade para que avaliação relativa da potencial compatibilidade dos vários tratamentos estudados possa ser efetuada. Esta análise foi realizada mais à frente neste subcapítulo.

Considerar as propriedades iniciais do mármore degradado não tratado como referência para a determinação dos valores dos indicadores de compatibilidade pode originar conclusões errôneas, uma vez que, caso seja possível repor a coesão da totalidade da espessura do material degradado com determinado tratamento, as questões de compatibilidade irão colocar-se entre as características do mármore degradado tratado e o mármore são não tratado.

Deste modo, procedeu-se também à análise da potencial compatibilidade dos tratamentos aplicados em mármore tomando como referência as propriedades do mármore no seu estado são não tratado para perceber se os efeitos dos tratamentos consolidantes em mármore degradados podem originar alterações importantes em relação a esta referência. Estes valores são apresentados na Tabela 5.5.

As alterações de cor desencadeadas pelos tratamentos não são significativas, uma vez que se encontram abaixo do limiar habitualmente considerado como sendo visualmente perceptível e a generalidade dos produtos originaram tratamentos em que ação de consolidação foi identificada até uma profundidade da ordem de 20 a 30 mm.

Tabela 5.5 - Tratamentos aplicados em mármore degradado - Valores dos indicadores de compatibilidade tomando como referência as características dos provetes são não tratados.

Indicador de compatibilidade Ref.: Mármore são não tratado	BS-OH	HCl.nHAp	HCl.nSiO₂	HCl.PEG	DAP
Profundidade de Penetração (mm)	30	21	21	18	30
Varição do Coeficiente de absorção de água (%)	-258	-105	-53	-105	-263
Varição do índice de secagem (%) ^(*)	4	10	0	-97	-8
Varição da permeabilidade ao vapor de água (%)	-3	14	-6	-5	5
Diferença de cor (ΔE^*)	3,1	1,6	2,3	2,1	2,0

(*) - Valores negativos do índice de secagem correspondem a maior dificuldade de secagem (incompatibilidade).

A generalidade dos tratamentos promoveram a redução da absorção de água por capilaridade, tendo sido este mais significativo nos tratamentos realizados com os produtos BS-OH e DAP, da ordem de 260%, seguido pelos tratamentos com os produtos HCl.nHAp e HCl.PEG (105%). As características de permeabilidade ao vapor de água e de secagem dos tratamentos foram apenas ligeiramente alteradas, com exceção das alterações promovidas pelo produto HCl.PEG nas características de secagem (redução de 97%). Uma vez mais, o tratamento realizado com produto HCl.PEG parece destacar-se negativamente dos restantes.

A classificação dos indicadores de compatibilidade apresentada na Tabela 5.6 foi realizada de acordo com o proposto por Delgado Rodrigues e Grossi (2007), e que consta da Tabela 3.1. Esta classificação foi posteriormente utilizada para determinar o grau de incompatibilidade global de cada tratamento de consolidação através da equação 3.1, Figura 5.18.

Tabela 5.6 - Tratamentos aplicados em mármore degradado - Classificação dos indicadores de compatibilidade (Cn) e grau de incompatibilidade (ID).

Indicadores de compatibilidade	BS-OH	HCl.nHAp	HCl.nSiO₂	HCl.PEG	DAP	BS-OH	HCl.nHAp	HCl.nSiO₂	HCl.PEG	DAP
	Ref.: Mármore degradado não tratado					Ref.: Mármore são não tratado				
Profundidade de Penetração	0	0	0	5	0	0	0	0	5	0
Coeficiente de absorção de água	5	10	10	10	5	0	0	0	0	5
Índice de secagem	5	0	5	10	10	0	0	0	10	10
Permeabilidade ao vapor de água	5	10	5	5	10	0	5	0	0	10
Diferença de cor	5	0	0	5	0	5	0	0	0	0
Grau de incompatibilidade (ID)	4,5	6,3	5,5	7,4	6,7	2,2	2,2	0,0	5,0	0,0

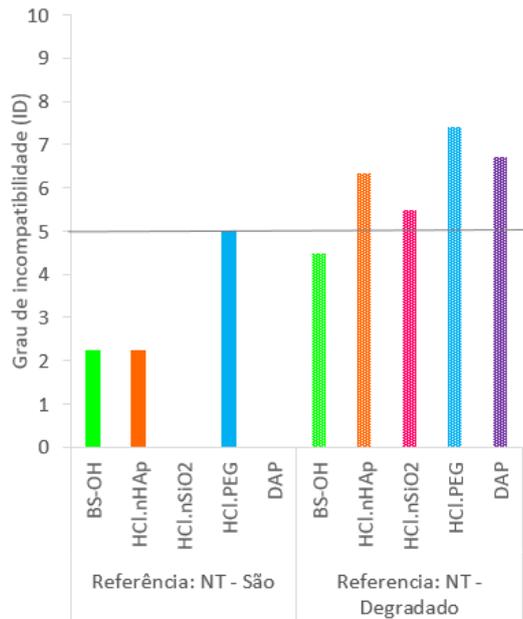


Figura 5.18 - Tratamentos aplicados em mármore degradado - Grau de incompatibilidade (ID).

Os tratamentos consolidantes apresentam um grau de incompatibilidade significativamente inferior quando este tomou como referência as características do mármore são não degradado.

Considerando situações em que a totalidade da espessura degradada é consolidada, para as quais a utilização como referência das propriedades no estado são é a forma mais correta para avaliar o potencial de incompatibilidade de determinado tratamento de consolidação, os tratamentos realizados demonstraram reduzido potencial de incompatibilidade (ID entre 0 e 5).

Neste caso, os produtos HCl.nSiO₂ e DAP foram os que revelaram maior compatibilidade com o mármore, sendo que os produtos BS-OH e HCl.nHAp revelaram reduzido risco de incompatibilidade com a variedade litológica estudada e para o universo das propriedades consideradas.

5.5.2. Pedra de Ançã

Os tratamentos estudados em Pedra de Ançã foram aplicados em Pedra de Ançã sã adotando dois procedimentos diferentes, i.e., até saturação aparente e até 10mm de profundidade. Deste modo, foi estudada a potencial compatibilidade de ambos os tratamentos resultantes da aplicação de cada produto tomado como referência a Pedra de Ançã sã não tratada, com os valores dos indicadores de compatibilidade apresentados na Tabela 5.7.

O indicador de compatibilidade relativo à profundidade de penetração atingida com os tratamentos aplicados até 10 mm de profundidade não será considerado nestes tratamentos, uma vez que esta profundidade foi atingida por todos eles e resultou de uma imposição do processo de aplicação. Para a avaliação do indicador de compatibilidade relacionado com a formação de crostas superficiais endurecidas, obtido através da relação entre resistência superficial e em profundidade, utilizaram-se os

resultados do ensaio de resistência à furação (DRMS) obtidos no âmbito de outras tarefas do projeto NanoCStoneH que se encontram no documento Sena da Fonseca *et al.* 2021³, em fase de revisão para publicação.

Tabela 5.7 - Tratamentos aplicados em Pedra de Ançã sã - Valores dos indicadores de compatibilidade.

Indicador de compatibilidade	BS-OH		HCl.nHAp		HCl.nSiO ₂		HCl.PEG		DAP	
	Saturação Aparente	Até 10 mm	Saturação Aparente	Até 10 mm	Saturação Aparente	Até 10 mm	Saturação Aparente	Até 10 mm	Saturação Aparente	Até 10 mm
Profundidade de Penetração (mm)	26	NA	28	NA	19	NA	19	NA	30	NA
Resíduo seco (kg/m ²)	2,6	0,3	1,1	0,3	1,1	0,4	1,6	0,5	0,4	0,1
Varição do Coeficiente de absorção de água (%)	97	96	27	19	20	23	57	60	73	23
Varição do Índice de Secagem (%) (*)	-28	-70	-20	5	-15	5	-37	-28	-16	-11
Varição da permeabilidade ao vapor de água (%)	32	39	12	26	2	20	15	52	23	30
Diferença de cor (ΔE^*)	4,8	3,6	1,7	1,4	2,3	0,8	4,0	7,5	3,8	2,2
Relação entre resistência superficial e em profundidade (%)	11	**	**	**	**	**	13	21	19	14

(*) - Valores negativos do índice de secagem correspondem a maior dificuldade de secagem (incompatibilidade); (**) - Diminuição gradual da resistência em profundidade; (NA) – Não aplicável.

A análise da Tabela 5.7 permite verificar que a diferença de cor resultante dos tratamentos até à saturação aparente foi superior à dos tratamentos aplicados até 10mm de profundidade, com a exceção dos provetes tratados com o produto HCl.PEG. Os produtos que apresentam melhor capacidade de penetração em profundidade foram o BS-OH, HCl.nHAp e o DAP. Os tratamentos realizados até à saturação aparente foram os que originaram maiores valores de resíduo seco.

Em todos os tratamentos estudados ocorreu a redução do coeficiente de absorção de água por capilaridade, tendo esta sido mais significativa para ambos os tipos de tratamentos efetuados com os produtos BS-OH (96- 97%) e HCl.PEG (57-60%) e para o tratamento até saturação aparente realizado com o produto DAP (73%).

Independentemente do tratamento, todos os provetes revelaram tendência para atrasarem o processo de secagem, sendo este efeito mais acentuado no produto BS-OH aplicado até 10mm de profundidade e no produto HCl.PEG aplicado até à saturação. Os produtos HCl.nHAp e HCl.nSiO₂ quando aplicados até à profundidade de 10mm manifestaram tendência muito reduzida para alterarem as características de secagem da Pedra de Ançã.

Todos os tratamentos desencadearam redução da permeabilidade ao vapor de água da Pedra de Ançã, tendo sido esta mais acentuada para os tratamentos aplicados até à profundidade de 10 mm. O produto

HCl.nSiO₂ aplicado até à saturação aparente destaca-se por praticamente não ter afetado a permeabilidade ao vapor da Pedra de Ançã.

Os provetes tratados com os produtos BS-OH, HCl.PEG e DAP promoveram a presença de crostas superficiais endurecidas identificadas na análise dos resultados do ensaio de resistência à perfuração DRMS (Sena da Fonseca et al. 2021³). O produto BS-OH revelou tendência para o desenvolvimento de crostas quando aplicado até à saturação e os produtos HCl.PEG e DAP manifestaram essa tendência em ambos os tipos de tratamentos (Tabela 5.7).

Com base nestes resultados, foi elaborada a classificação dos indicadores de compatibilidade (Tabela 5.8) de acordo com a classificação definida por Delgado Rodrigues e Grossi (2007), que consta da Tabela 3.1, e com as adaptações propostas por Sena da Fonseca (2018). Posteriormente, foi determinado o grau de incompatibilidade global de cada tratamento de consolidação através da equação 3.1, Figura 5.19.

Tabela 5.8 - Tratamentos aplicados em Pedra de Ançã sã - Classificação dos indicadores de compatibilidade (Cn) e Grau de incompatibilidade (ID).

Indicador de compatibilidade	BS-OH		HCl.nHAp		HCl.nSiO ₂		HCl.PEG		DAP	
	Saturação Aparente	Até 10 mm	Saturação Aparente	Até 10 mm	Saturação Aparente	Até 10 mm	Saturação Aparente	Até 10 mm	Saturação Aparente	Até 10 mm
Profundidade de Penetração	0	NA	0	NA	5	NA	5	NA	0	NA
Resíduo seco	10	0	5	0	5	0	5	0	0	0
Coefficiente de absorção de água	10	10	10	5	5	5	10	10	10	5
Índice de secagem	10	10	5	0	5	0	10	10	5	5
Permeabilidade ao vapor de água	10	10	5	10	0	5	5	10	5	10
Diferença de cor	5	5	0	0	0	0	5	10	5	0
Crosta superficial endurecida	5	0	0	0	0	0	5	5	5	5
Grau de incompatibilidade (ID)	8,0	8,4	5,0	5,4	3,8	2,9	6,8	8,4	5,3	5,4

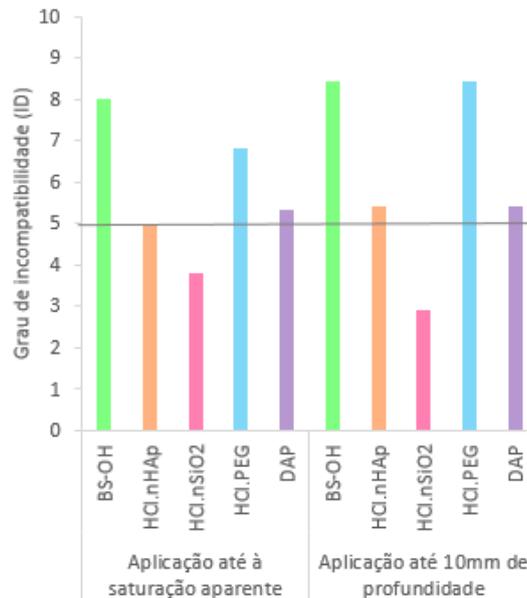


Figura 5.19 - Grau de incompatibilidade para os provetes de Pedra de Ançã (ID).

Embora de forma não muito significativa, os resultados obtidos apontam para que os produtos consolidantes originem tratamentos tendencialmente com menor grau de incompatibilidade quando aplicados até à saturação aparente do que quando utilizados em aplicações até 10mm de profundidade, com a exceção do produto HCl.SiO₂. Esta diferença deve-se ao facto de todos os produtos apresentarem capacidades de penetração satisfatórias o que contribuiu positivamente para um maior potencial de compatibilidade no caso do tratamento até saturação aparente (este indicador não foi utilizado para o tratamento por pincelagem até 10mm). Em todo o caso, o grau de incompatibilidade da Pedra de Ançã tratada com os diferentes produtos consolidantes encontra-se dentro da mesma ordem de grandeza para ambos os tratamentos, com exceção do produto HCl.nHAp e do produto HCl.SiO₂, cujo tipo de tratamento se mostrou determinante para a seu potencial de compatibilidade.

Em termos globais, os tratamentos com o produto BS-OH foram os que revelam maior grau de incompatibilidade seguidos pelos tratamentos com o produto HCl.PEG., enquanto que os tratamentos com o produto HCl.SiO₂ foram os que manifestaram menor grau de incompatibilidade de entre todos os produtos estudados.

5.5.3. Comparação do potencial de compatibilidade em tratamentos de consolidação em variedades pétreas distintas

Uma vez que os tratamentos efetuados no mármore e em Pedra de Ançã proveniente do Bloco A2 da Pedra de Ançã foram resultaram da aplicação dos produtos adotando o mesmo processo de aplicação, isto é pincelagem até à saturação aparente, é possível proceder a uma análise comparativa do potencial de incompatibilidade dos produtos estudados quando aplicados nestas duas variedades pétreas. A Figura 5.20 apresenta os valores do grau de incompatibilidade obtidos para ambas as situações, tomando como referência a pedra sã não tratada.

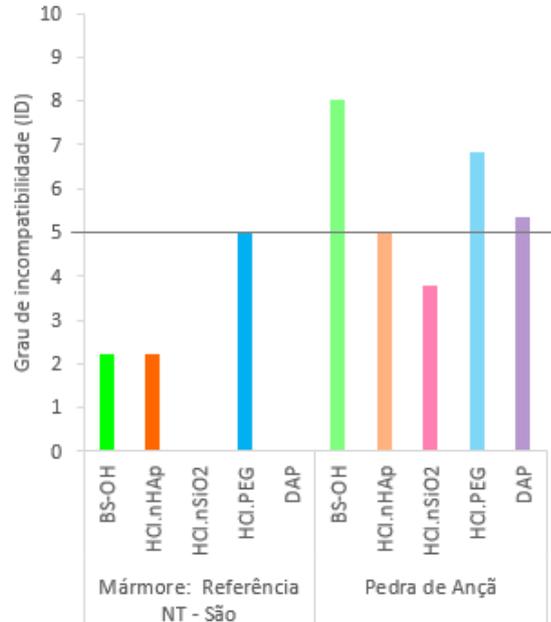


Figura 5.20 - Grau de incompatibilidade para os tratamentos de consolidação até à saturação aparente no mármore são e na Pedra de Ançã.

A análise da Figura 5.20 permite verificar que todos os produtos estudados revelaram, de forma evidente, um maior risco de incompatibilidade quando aplicados na Pedra de Ançã do que no mármore, reforçando os riscos e dificuldades que têm sido reportados em consolidar calcários muito porosos (Delgado Rodrigues & Ferreira Pinto, 2019).

Os valores obtidos para o grau de incompatibilidade dos tratamentos comparando os dois suportes, evidenciam que a definição do fator multiplicativo do grau de incompatibilidade sugerida no indicador de compatibilidade - Tipo de vazios (Tabela 3.1) pelo método multicritério é representativo das diferentes características dos suportes, poroso (Pedra de Ançã) e fissurado (mármore).

No conjunto dos tratamentos estudados, os produtos HCl.nSiO₂ e DAP foram aqueles que manifestaram maior sensibilidade às diferenças de características dos suportes, uma vez que não revelaram qualquer risco de incompatibilidade quando aplicados no mármore e este risco foi da ordem de 4 e 5, respetivamente, na Pedra de Ançã.

Note-se também que, o risco de incompatibilidade associado à aplicação do produto BS-OH na Pedra de Ançã foi particularmente mais elevado do que o obtido no mármore, tendo sido o tratamento estudado com o maior risco de incompatibilidade quando aplicado na Pedra de Ançã. Este comportamento aponta também para que a potencial compatibilidade deste produto seja bastante condicionada pelas características dos suportes e para um potencial elevado risco da sua utilização em calcários porosos.

Do conjunto de tratamentos em causa, o HCl.PEG foi o que revelou maior risco de incompatibilidade quando aplicado em ambas as variedades estudadas e distingue-se negativamente dos restantes quando aplicado em mármore.

Face aos resultados obtidos, e considerando as características analisadas, os produtos HCl.nSiO₂ e DAP foram os que revelaram menor risco de incompatibilidade para o mármore e todos eles manifestam significativo risco de incompatibilidade quando aplicados na Pedra de Ançã, particularmente o BS-OH e o HCl.PEG.

6. Conclusões e propostas para desenvolvimentos futuros

6.1. Conclusões

A dissertação deu resposta aos objetivos estabelecidos ao contribuir para o desenvolvimento do conhecimento associado à aplicação de produtos consolidantes à base de alcoxissilanos e de um produto inorgânico (fosfato de amónio) quando utilizados em tratamentos de consolidação aplicados em duas variedades carbonatadas, mármore de Trigaches (artificialmente degradado) e Pedra de Ançã (sã). O estudo da potencial compatibilidade dos tratamentos de consolidação foi suportado na caracterização das pedras, antes e após o seu tratamento, e resultou da aplicação da metodologia multicritério proposta por Delgado Rodrigues e Grossi (2007) considerando alguns dos indicadores de compatibilidade, as propriedades relacionadas com o transporte de água, alterações de cor promovidas pelos tratamentos e sua tendência para desenvolver crostas superficiais endurecidas.

Os produtos BS-OH, HCl.nHAp, HCl.nSiO₂, HCl.PEG (alcoxissilanos) e DAP (fosfato de amónio) foram os consolidantes estudados recorrendo a dois métodos de aplicação por pincelagem: até saturação aparente dos provetes (T_{sat}) e até que a franja líquida atingisse 10 mm de profundidade (T_{10mm}).

A caracterização das variedades pétreas evidenciou as diferenças entre as características físicas e colorimétricas do mármore de Trigaches e da Pedra de Ançã (calcário poroso). A diferença de características do espaço poroso das pedras refletiu-se de forma significativa nos valores de porosidade aparente, cinética de absorção e secagem de água que manifestaram não só quando sãs, mas também quando se procedeu à análise comparativa entre a Pedra de Ançã sã ($P \approx 26-31\%$) e do mármore de Trigaches artificialmente degradado ($P \approx 1\%$).

A elevada porosidade da Pedra de Ançã refletiu-se em quantidades de produto absorvido significativamente superiores face aos registados em mármore. Note-se, porém, que a velocidade de penetração dos produtos na Pedra de Ançã foi aproximadamente duas vezes inferior à registada no mármore degradado, devido ao facto de o espaço fissurado do mármore permitir velocidades de penetração mais rápidas às registadas no espaço poroso constituído por poros da Pedra de Ançã.

A avaliação do potencial risco de incompatibilidade dos tratamentos estudados foi suportada na análise dos tratamentos que resultaram da aplicação dos produtos até à saturação em mármore degradado e Pedra de Ançã. Muito embora nas aplicações até à saturação aparente as quantidades de produto aplicadas resultantes dos tratamentos efetuados em mármore degradado e Pedra de Ançã sã tenham diferido bastante, a caracterização efetuada evidenciou o interesse prático deste método de aplicação para o tratamento de mármore degradados, na medida em que foi possível atingir profundidades de penetração dos produtos da ordem de 20 a 30 mm, não só na Pedra de Ançã como também no mármore degradado. Globalmente, os tratamentos revelaram um evidente maior risco de incompatibilidade quando aplicados em Pedra de Ançã do que em mármore, reforçando os riscos e dificuldades que têm sido reportados em consolidar calcários muito porosos.

O BS-OH foi o produto que originou maior potencial de incompatibilidade na Pedra de Ançã e o produto HCl.PEG distinguiu-se negativamente em relação aos restantes quando aplicado em mármore. Tendo em consideração as propriedades avaliadas no presente estudo, os tratamentos com os produtos HCl.nSiO₂ e DAP em mármore degradado foram os que revelaram menor risco de incompatibilidade e todos os tratamentos estudados manifestaram significativo risco de incompatibilidade quando aplicados na Pedra de Ançã, particularmente o BS-OH e o HCl.PEG. Os produtos HCl.nSiO₂ e DAP foram aqueles que manifestaram maior sensibilidade às diferenças de características dos suportes, não tendo sido identificado potencial risco de incompatibilidade quando aplicados no mármore.

O estudo da eventual influência do método de aplicação no potencial risco de incompatibilidade foi efetuado recorrendo à caracterização dos tratamentos que resultaram das aplicações dos produtos até à saturação aparente (T_{sat}) e à profundidade de 10mm (T_{10mm}) em Pedra de Ançã no estado são. Independentemente do método de aplicação, os tratamentos promoveram a redução do coeficiente de absorção de água por capilaridade, da permeabilidade ao vapor de água e do índice de secagem. A permeabilidade ao vapor de água foi a propriedade que se revelou mais sensível ao método de aplicação, uma vez que o tratamento por pincelagem até 10mm (T_{10mm}) promoveu alterações mais relevantes na permeabilidade ao vapor de água da Pedra de Ançã e de forma sistemática para todos os produtos. Embora de forma não muito significativa, os resultados obtidos apontam para que o método de aplicação possua alguma influência no potencial risco de incompatibilidade dos tratamentos, na medida em que se obteve tendencialmente menor grau de incompatibilidade nos tratamentos que resultaram de aplicações até à saturação aparente (T_{sat}), com a exceção do produto HCl.nSiO₂. O aparente menor risco de incompatibilidade dos tratamentos que resultaram das aplicações até à saturação aparente (T_{sat}) pode resultar do facto de todos os produtos terem revelado capacidade de penetração satisfatória. Considerando os dois métodos de aplicação estudados em Pedra de Ançã, os tratamentos com o produto BS-OH foram os que revelaram maior grau de incompatibilidade seguidos pelos tratamentos com o produto HCl.PEG, enquanto que os tratamentos com o produto HCl.nSiO₂ foram os que manifestaram menor grau de incompatibilidade.

A análise da influência do estado de conservação do suporte considerado como referência para a quantificação do potencial risco de incompatibilidade dos tratamentos foi suportada nos resultados da caracterização dos tratamentos estudados em mármore artificialmente degradado, tratado até à sua saturação (T_{sat}), tomando como referência as características do mármore são e degradado não tratado. Os resultados obtidos revelaram um grau de incompatibilidade significativamente inferior quando este tomou como referência as características do mármore são. Considerando situações em que a totalidade da espessura degradada é consolidada, para as quais a utilização como referência das propriedades no estado são é a forma mais correta de avaliar o potencial de incompatibilidade de determinado tratamento consolidante, os tratamentos realizados com os produtos HCl.nSiO₂ e DAP foram os que revelaram maior compatibilidade com o mármore, sendo que os produtos BS-OH e HCl.nHAp revelaram reduzido risco de incompatibilidade com a variedade litológica estudada e para o universo das propriedades consideradas.

6.2. Desenvolvimentos futuros

Os resultados obtidos no âmbito da dissertação permitiram identificar linhas de investigação cujo desenvolvimento permitirá contribuir para aprofundar o conhecimento associado a tratamentos de consolidação. Consideram-se como linhas de investigação promissoras, a desenvolver em trabalhos futuros, as seguintes:

- Integrar os resultados obtidos no âmbito da presente dissertação com a avaliação da eficácia e estabilidade no tempo dos tratamentos estudados, com o objetivo de suportar futuros processos de seleção de tratamentos consolidantes nas variedades pétreas estudadas;
- Avaliar indicadores de compatibilidade adicionais, a integrar no cálculo do grau de incompatibilidade, tais como, a alteração do coeficiente de expansão térmica e espaço poroso;
- Estudar em que medida a avaliação dos riscos de incompatibilidade de tratamentos aplicados em provetes são ou artificialmente degradados conduz a informação similar à obtida caso esta avaliação seja efetuada com base em tratamentos realizados no âmbito de intervenções de conservação em elementos pétreos;
- Estudar o potencial risco de incompatibilidade dos produtos mais promissores quando aplicados noutras variedades carbonatadas com características intrínsecas diferentes e resultantes de diversos métodos de aplicação;
- Estudar e discutir aprofundadamente quais os valores de referência a utilizar na avaliação do risco da incompatibilidade de tratamentos em laboratório, i.e., quando deve ser adotado como referência o material pétreo no seu estado são ou quando deve ser adotado no estado degradado;
- Estudar a eventual evolução no tempo dos riscos de incompatibilidade dos tratamentos estudados.

Referências bibliográficas

Publicações escritas

- Aires-Barros, L. (2001). "As rochas dos monumentos portugueses: tipologias e patologias", Edições do Instituto Português do Património Arquitectónico (IPPAR), vol. I, 335pp.
- Borsoi, G. (2017). "Nanostructured lime-based materials for the conservation of calcareous substrates", *Architecture and the built environment*, 8, 200pp.
- Borsoi, G., Lubelli, B., Hees, R., Veiga, R. e Santos Silva, A. (2016). "Understanding the transport of nanolime consolidants within Maastricht limestone". *Journal of Cultural Heritage*, 18, pp. 242-249.
- Carvalho, J. e Henriques, P. (2007). "Geologia". In A. Casal Moura (Ed.), "Mármore e calcários ornamentais de Portugal", INETI - Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação, I.P., pp. 21-34.
- Casal Moura, A. (2007). "O mármore e o calcário na tradição portuguesa – nota breve". In A. Casal de Moura (Ed.), *Mármore e calcários ornamentais de Portugal*, INETI – Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação, I.P., pp.13-20.
- Casal Moura, A. e Carvalho, C. (2007). "Síntese das Características dos mármore e dos calcários portugueses". In A. Casal de Moura (Ed.), *Mármore e calcários ornamentais de Portugal*, INETI – Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação, I.P., pp. 259-312.
- Cassar, M. (2003). "Education and training needs for the conservation and protection of cultural heritage: Is it a case of 'one size fits all'?". 5th European Commission on Research for the Protection of Cultural Heritage: A Pan European Challenge, pp. 159-163.
- Catarino, L., Figueiredo, R., Figueiredo, F., Andrade, P. e Duarte, J. (2019). "The Use of Dolostone in Historical Buildings of Coimbra (Central Portugal)". *Sustainability*, 11 , 4158, 17pp.
- Clifton, J.R. (1980). "Stone Consolidation: a status report. NBS Technical Note 1118". U.S. Department of Commerce: 46pp.
- Clifton, J.R., Frohnsdorff, G.J.C. (1984). "Stone-consolidating materials: a status report, in Conservation of Historic Stone Buildings and Monuments Report". *Materials*, pp.287-311.
- Costa, D. e Delgado Rodrigues, J. (2012). "Evaluation of the strengthening effect of consolidants applied on porous and fissured substrates". 12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone, Columbia University New York, New York. 10pp.
- Delgado Rodrigues, J. (1989). "Causes, mechanisms and measurement of damage in stone monuments". *Science, Technology and European Cultural Heritage: Proceeding of the European Symposium*, Bologna, Italy. Butterworth-Heinemann Publishers, pp.124-137.

Delgado Rodrigues, J. (2003). “A Conservação da Pedra no LNEC. Apontamentos de uma história com três décadas.” 3º ENCORE – Encontro de Conservação e reabilitação de edifícios, Conferência Nacional de 26 a 30 de maio: pp. 29 - 49.

Delgado Rodrigues, J. (2007). “Deterioração e conservação de pedras carbonatadas”. In A. Casal de Moura (Ed.), Mármore e calcários ornamentais de Portugal, INETI – Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação, I.P., pp.247-250.

Delgado Rodrigues, J. e Ferreira Pinto, A.P. (2019). “Stone consolidation by biomineralisation. Contribution for a new conceptual and practical approach to consolidate soft decayed limestones”. *Journal of Cultural Heritage*, 39, pp.82–92.

Delgado Rodrigues, J., Grossi, A. (2007). “Indicators and rating for the compatibility assessment of conservation actions”. *Journal of Cultural Heritage*, 8, pp.32-43.

Dionísio, A., Aires -Barros, L., Basto, M. J. (2004). – “A degradação das rochas do património cultural construído: o caso das rochas carbonatadas”. *Sociedade Portuguesa de Química, Série II, N° 93*, pp.61-68.

Fernandes, L. e Caessa, A. (2007). “O proscaenium do Teatro Romano de Lisboa: Aspectos arquitectónicos, escultóricos e epigráficos da renovação decorativa do espaço cénico”, *Arqueologia & História*, Vol. 58-59, pp.83-102.

Ferreira Pinto, A.P. (2002). “Conservação de Pedras Carbonatadas. Estudo e seleção de tratamentos”. Dissertação de Doutoramento em Engenharia Civil. Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa: 395pp.

Ferreira Pinto, A. P., Delgado Rodrigues, J. (2008). “Stone consolidation: The role of treatment procedures”. *Journal of Cultural Heritage*, Vol. 9, pp.38-53.

Fonseca, D. (2020). “Susceptibilidade à degradação de mármore presentes em monumentos portugueses”. Dissertação de mestrado em Engenharia Civil. Instituto Superior Técnico – Universidade de Lisboa, 83pp.

Franzoni, E., Sassoni, E. e Graziani, G. (2015). “Brushing, poultice or immersion? The role of the application technique on the performance of a novel hydroxyapatite-based consolidating treatment for limestone”. *Journal Cultural Heritage*, 16, pp.173-184.

Franzoni, E., Sassoni, E. e Graziani, G. (2015). “TEOS-based treatments for stone consolidation: acceleration of hydrolysis–condensation reactions by poulticing”. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, volume 74, pp.398-405.

Fusco, A. e Romero, I. (2006). “Mármore de Lusitania”. *Museo nacional de arte romano*, 49pp.

ICOMOS. (2003). "ICOMOS Charter- Principles for the Analysis, Conservation and Structural Restoration of Architectural Heritage". Adopted by the ICOMOS 14th General Assembly, Victoria Falls, Zimbabwe, 4pp.

ICOMOS – ISCS. (2008). "Glossário ilustrado das formas de deterioração da pedra: Versão Inglês-Português", Traduzido por Delgado Rodrigues, J. e Revez, M.J., Vol XV, 78pp.

Graziani, G., Sassoni, E., Franzoni, E., Scherer, G. (2016). "Hydroxyapatite coatings for marble protection: Optimization of calcite covering and acid resistance". *Applied Surface Science*, vol. 368, pp.241-257.

Grimmer, A. E. (1984). "A Glossary of historic masonry deterioration problems and preservation treatments". Washington, D.C.: Dept. of the Interior, National Park Service, Preservation Assistance Division: For sale by the Supt. Of Docs., U.S. G.P.O. 65pp.

Hansen, E., Doehne, E., Fidler, J., Larson, J., Martin, B., Matteini, M., Rodriguez-Navarro, C., Pardo, E., Price, C., Tagle, A., Teutonico, J. e Weiss, N. (2002). "A review of selected inorganic consolidants and protective treatments for porous calcareous materials". *Studies in Conservation* 4, pp.13-25.

Karatasios, I., Michalopoulou, A., Amenta, M., Kilikoglou, V. (2017). "Modification of water transport properties of porous building stones caused by polymerization of silicon-based consolidation products". *Pure and Applied Chemistry*, vol 89.

Mosquera, M., Santos, D., Rivas, T., Sanmartín, P. e Silva, B. (2009). "New Nanomaterials for Protecting and Consolidating Stone". *Journal of Nano Research*, Vol. 8, 12pp.

Natali, I., Tomasin, P., Becherini, F., Bernardi, A., Ciantelli, C., Favaro, M., Favoni, O., Pérez, V., D Olteanu, I., Sanchez, M.D., Vivarelli, A. e Bonazza, A. (2015). "Innovative consolidating products for stone materials: field exposure tests as a valid approach for assessing durability". *Heritage Science* 3 (1), 13 pp.

Ozturk, I. (1992). "Alkoxysilanes Consolidation of Stone and Earthen Building Materials" University of Pennsylvania, 98pp.

Rodrigues, A., Ferreira Pinto, A. P., Sena da Fonseca, B., Piçarra, S., Montemor, M. F. (2020). "Pedras carbonatadas. Semelhanças e diferenças e a sua influência à degradação". 4º Encontro de conservação e reabilitação de edifícios, Lisboa, 13pp.

Rodrigues, A., Sena da Fonseca, B., Ferreira Pinto, A.P., Piçarra, S., Montemor, M.F. (2021)¹. Synthesis and application of hydroxyapatite nanorods for improving properties of stone consolidants. *Ceramics International* (submetido, em processo de revisão por pares).

Rodrigues, A., Sena da Fonseca, B., Ferreira Pinto, A. P., Piçarra, S., Montemor, M. F. (2021)². "Exploring alkaline routes for production of TEOS-based consolidants for carbonate stones using amine catalysts." *New Journal of Chemistry*, 45: pp. 3833-3847.

Rodrigues, A., Sena da Fonseca, B., Ferreira Pinto, A. P., Rodrigues, A., Piçarra, S., Montemor, M. F. (2021)³. "Tailoring alkoxy silanes with poly(ethylene glycol) as potential consolidants for carbonate stones". *Construction and Building Materials*, 289: pp. 123048.

Sasse, H. Rainer. (2001). "Baudenkmalpflege aus der Sicht des Ingenieurs / Engineering Aspects of Monument Preservation" *Restoration of Buildings and Monuments*, vol. 7, no. 2, pp. 197-216.

Sassoni, E., Graziani, G., Franzoni, E. (2016). "An innovative phosphate-based consolidant for limestone. Part 1: Effectiveness and compatibility in comparison with ethyl silicate". *Construction and Building Materials*, 102, pp. 918-922.

Sena da Fonseca, B. (2018). "Development of new consolidation products for porous carbonate stone". *Dissertação de Doutoramento em Engenharia Civil*. Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa: 329pp.

Sena da Fonseca, B., Ferreira Pinto, A. P., Piçarra, S., Montemor, M. F. (2016). "Silicato de etilo modificado para consolidação de pedra natural". *Construção Magazine*, N°77: pp. 18-26.

Sena da Fonseca, B., Ferreira Pinto, A.P., Piçarra, S. e Montemor, M. F. (2018). "Challenges of Alkoxy silane-Based Consolidants for Carbonate Stones: From Neat TEOS to Multipurpose Hybrid Nanomaterials". M. Hosseini, I. Karapanagiotis (eds.), *Advanced Materials for the Conservation of Stone*, pp. 185-207.

Sena da Fonseca, B., Ferreira Pinto, A.P., Piçarra, S., Caldeira, B. e Montemor, M. F. (2021)¹. "Consolidating efficacy of diammonium hydrogen phosphate on artificially aged and naturally weathered coarse-grained marble". *Journal of Cultural Heritage*, 51, pp.145-156.

Sena da Fonseca, B., Ferreira Pinto, A. P., Rodrigues, A., Piçarra, S. & Montemor, M. F. (2021)². "The role of properties on the decay susceptibility and conservation issues of soft limestones: Contribution of Ançã stone (Portugal)". *Journal of Building Engineering*, 44, <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2021.102997>

Sena da Fonseca, B., Ferreira Pinto, A. P., Rodrigues, A., Rucha, M. e Montemor, M.F. (2021)³. "Ability of novel consolidants to improve cohesion of carbonate stones: dependence on pore-shape, aging conditions and treatment procedures". *Journal of Cultural Heritage* (submetido, em processo de revisão por pares).

Siegismund, S., Ruedrich, J., e Weiss, T. (2004). "Marble deterioration". In Prikryl R (ed.), *Dimension Stone*, Taylor&Francis Group, London, pp. 211-217.

Steiger, M. e Charola, A.E. (2011). "Weathering and deterioration". *Stone in Architecture, Properties and Durability*, Fourth edition, Siegismund, S., Snethlage, R. (eds.), Springer-Verlag, Berlin, ISBN-10: 3642144748, pp.227-270.

Trindade, M.F., Quinta Ferreira, M.O. e Oliveira, R. (1998). "Contribution to the study of Ançã limestone". 8th International Congress of the International Association for Engineering Geology and the Environment, 8pp.

Wacker. (2014). "Technical data sheet for Silres BS OH 100". Wacker Chemic AG, 1-3.

Documentos Normativos

ASTM E96 (1995) – Standard Test Methods for water vapor transmission of materials.

CEN. EN 16322:2013. (2013). "Conservation of Cultural Heritage—Test, Methods—Determination of Drying Properties", CEN: Brussels, Belgium. 14 p.

RILEM Test No. I.1 – Porosity accessible to water. RILEM 25-PEM 1980 – Recommandations provisoires. Essais recommandés pour mesurer l'altération des pierres et évaluer l'efficacité des methods de traitement. Matériaux et Construction, Vol.13, N°75.

RILEM Test No. I.2 – Bulk densities and real densities. RILEM 25-PEM 1980 – Recommandations provisoires. Essais recommandés pour mesurer l'altération des pierres et évaluer l'efficacité des methods de traitement. Matériaux et Construction, Vol.13, N°75.

RILEM Test No. II.1 – Saturation coefficient. RILEM 25-PEM 1980 – Recommandations provisoires. Essais recommandés pour mesurer l'altération des pierres et évaluer l'efficacité des methods de traitement. Matériaux et Construction, Vol.13, N°75.

RILEM Test No. II.5 - Evaporation Curve. RILEM 25-PEM 1980 – Recommandations provisoires. Essais recommandés pour mesurer l'altération des pierres et évaluer l'efficacité des methods de traitement. Matériaux et Construction, Vol.13, N°75.

RILEM Test No. II.6 – Water absorption coefficient. RILEM 25-PEM 1980 – Recommandations provisoires. Essais recommandés pour mesurer l'altération des pierres et évaluer l'efficacité des methods de traitement. Matériaux et Construction, Vol.13, N°75.

Páginas Web

Direção Geral do Património Cultural (DGPC), <http://www.patrimoniocultural.gov.pt>, consultado em outubro de 2021.

Lifecooler, Torre De Menagem Do Castelo De Beja, <https://lifecooler.com/artigo/atividades/miradouro-da-torre-de-menagem-do-castelo-de-beja/326628/>, consultado em outubro de 2021.

Universidade de Coimbra, Porta Férrea, <http://visituc.uc.pt/portaferrea/>, consultado em outubro de 2021.

