MINISTÉRIO DAS OBRAS PÚBLICAS, TRANSPORTES E COMUNICAÇÕES

Laboratório Nacional de Engenharia Civil

DEPARTAMENTO DE MATERIAIS Núcleo de Materiais Metálicos

Procº 0204/11/16163

CARACTERIZAÇÃO DE ARGAMASSAS ANTIGAS DA IGREJA DE SANTA MARIA DE ÉVORA -SÉ CATEDRAL DE ÉVORA

RELATÓRIO ??/06- NMM

Lisboa, Março de 2006

I&D MATERIAIS

CARACTERIZAÇÃO DE ARGAMASSAS ANTIGAS DA IGREJA DE SANTA MARIA DE ÉVORA – SÉ CATEDRAL DE ÉVORA

RESUMO

O estudo da composição de argamassas antigas, com recurso usualmente a técnicas de caracterização química, mineralógica e microestrutural, desempenha um papel fundamental na preservação do património cultural, permitindo obter um conhecimento bastante profundo sobre os seus constituintes e revelando detalhes importantes sobre as técnicas de construção, eventuais reparações e o estado de conservação e desempenho das mesmas.

Neste trabalho foram analisadas argamassas provenientes de vários locais da Igreja de Santa Maria de Évora, monumento histórico construído entre os séculos XIII e XVI.

A metodologia de caracterização físico-química empregue recorreu a diversas técnicas, nomeadamente difracção de raios X (DRX), análise termogravimétrica (ATG), microscopia óptica (MO), microscopia electrónica de varrimento acoplada a espectroscopia de raios X por dispersão de energias (MEV-EDS), espectrofotometria de absorção atómica (EAA), potenciometria, gravimetria, absorção de água por capilaridade, resistência mecânica e porosimetria de mercúrio.

Com este estudo foi possível determinar as composições e os traços característicos das várias argamassas, a proveniência dos materiais utilizados na sua formulação, identificar produtos de alteração, e relacionar algumas propriedades físicas e químicas. Esta informação, de grande valor documental, poderá servir de suporte técnico a futuras intervenções de conservação e restauro no monumento estudado.

OLD MORTARS CHARACTERIZATION FROM ÉVORA SANTA MARIA'S CHURCH – ÉVORA CATHEDRAL

ABSTRACT

The study of old mortars composition, using physico-chemical, mineralogical and microstructural characterization has an important role on the preservation of the cultural heritage, allowing obtaining a deep knowledge about the used materials, construction techniques, possible repairs and its behaviour.

In this work were analysed mortars from several places of the Santa Maria's Church in Évora, a historical monument constructed between centuries XIII and XVI.

The physico-chemical characterization employed has involved many techniques, such as X-ray difractometry (XRD), thermogravimetric analysis (TGA/DTG), optical microscopy (OM), scanning electron microscopy with an energy dispersive X-ray analysis system (SEM-EDS), atomic absorption spectrophotometry (AAS), potenciometry, gravimetry, capillarity water sorption, compressive resistance and mercury porosimetry.

In this study it was possible to determine the composition and the aggregate/binder ratio for each mortar, to relate some physico-chemical properties, to identify alteration products and to determine the origin of the used constituents in its manufacturing. This information could be used as technical support in future interventions of conservation and repair in the studied monument.

CARACTÉRISATION DES MORTIERS ANCIENS DE LA ÉGLISE DE SANTA MARIA DE ÉVORA – CATHÉDRALE D'ÉVORA

RESUMÉ

L'étude de la composition des mortiers anciens, avec l'utilisation des techniques de caractérisation chimique, minéralogique et microstructurelle, a un rôle fondamental dans la préservation du patrimoine culturelle permettant l'obtention d'une connaissance très profonde sur les constituants utilisés et des détails importants sur les techniques constructives, éventuels réparations, l'état de conservation et le comportement de les mêmes.

Dans ce travail on a analysé mortiers provenant de divers locaux de la Cathédrale d'Évora, monument historique construit pendant les siècles XIII et XVI.

La méthodologie de caractérisation physico-chimique appliquée à employé différents techniques, nommément la diffractométrie des rayons X (DRX), l'analyse thermogravimétrique (ATG/DTG), la microscopie optique (MO), la microscopie électronique à balayage (MEB) avec la microanalyse des rayons X par dispersion d'énergie (EDS), la spectrophotométrie d'absorption atomique (AAS), la potentiomètrie, la gravimétrie, la sorption d'eau par capillarité, la résistance en compression et la porosimétrie de mercure.

Avec cet étude était possible l'obtention des donnés sur la composition des mortiers, le rapport granulat/liant, et relater certaines propriétés physiques et chimiques, l'origine des matériaux utilisés dans la confection de ces mortiers, l'identification des produits d'altération. Cette information, de grande valeur, peut servir de support technique aux interventions futures de conservation et restauration dans ce monument.

CARACTERIZAÇÃO DE ARGAMASSAS ANTIGAS DA IGREJA DE SANTA MARIA DE ÉVORA – SÉ CATEDRAL DE ÉVORA

ÍNDICE DO TEXTO

		Pág.
Ρ	REÂMBULO	
1	– INTRODUÇÃO	
2	- DESCRIÇÃO DO MONUMENTO. AMOSTRAS ESTUDADAS	
3	– METODOLOGIA DE CARACTERIZAÇÃO	
	3.1 – Metodologia de amostragem e de preparação das amostras para análise	11
	3.2 – Difracção de raios X	
	3.3 – Análise termogravimétrica	14
	3.4 – Microscopia óptica	14
	3.4.1 – Secções polidas	14
	3.4.2 – Lâminas delgadas	15
	3.5 – Microscopia Electrónica de Varrimento	17
	3.6 – Análise química por via húmida	
	3.6.1 – Ataque com ácido clorídrico (1:3)	19
	3.6.3 – Ataque com ácido nítrico (1:50)	19
	3.6.4 – Análise química por espectrofotometria de absorção atómica	
	3.6.4 – Determinação de sulfatos por gravimetria	
	3.6.5 – Determinação de cloretos por potenciometria	21
	3.7 – Absorção de água por capilaridade	
	3.8 – Resistência à compressão	
	3.9 – Porosimetria de mercúrio	
4	_	RESULTADOS
		25
	4.1 – Observação visual das amostras	

4.2 – Difracção de raios X	
4.3 – Análise termogravimétrica	
4.4 – Resíduo Insolúvel e Granulometria	42
4.5 – Análise Química	53
4.6 – Caracterização microestrutural	54
4.6.1 – Microscopia Óptica	54
4.6.1.1 - Observação de superfícies polidas	54
4.6.1.2 – Observação das lâminas delgadas	57
4.6.2 – Microscopia electrónica de varrimento	59
4.7 – Composição simplificada das argamassas	70
4.8 – Ensaios Físicos	71
4.8.1 – Porosimetria de mercúrio	71
4.8.2 – Absorção de água por capilaridade	73
4.8.3 – Resistência à compressão	74
5 – APRECIAÇÃO GERAL DOS RESULTADOS	
BIBLIOGRAFIA	
ANEXO I – Curvas de calibração para a análise elementar quantitativa por EAA	
ANEXO II – Resultados dos ensaios de absorção de água por capilaridade	

ÍNDICE DE FIGURAS

P	ág.
Figura 1 – Vista geral (disponível em www.angelfire.com) do exterior da Igreja de Santa Maria de Évora e	do
claustro com os locais assinalados de onde foram extraídas algumas das amostras	6
Figura 2 – Planta do interior da Sé com a referenciação das amostras e os locais das várias zonas estudad	as,
adaptado de [Tavares et al, 2005]	8
Figura 4 – Metodologia utilizada para a caracterização das argamassas [adaptado de Veiga et al, 2001]	_10
Figura 5 – Difractómetro de raios X PHILIPS X'PERT.	_13

Figura 6 – Termobalança SETARAM TGA9214
Figura 7 – Lupa binocular Olympus SZH
Figura 8 – a) Câmara de impregnação Logitech IU30; b) Pormenor da cuba onde se colocam as amostras na câmara de impregnação; c) Pormenor da amostra cortada; d) Máquina de corte Struers Accutom-2; e) Máquina de corte Logitech CS10; f); Colagem da amostra à lâmina de vidro g) Máquina de polimento Logitech PM5
Figura 9 – Microscópio electrónico de varrimento JEOL JSM-640018
Figura 10 – Ataque com ácido clorídrico: a) Filtração sob vácuo da solução; b) Lavagem do resíduo
Figura 11 – Espectrofotómetro de chama Shimadzu AA-6300 20
Figura 12 – Determinação de sulfatos por gravimetria: a) Incineração do papel de filtro; b) Cadinhos após terem sido calcinados
Figura 13 – Montagem efectuada para a determinação de cloretos 22
Figura 14 – Ensaio de absorção de água por capilaridade. a) Pesagem do cesto com a tela geotêxtil e o provete; b) Cesto com o provete dentro da tina com água
Figura 15 – Ensaio de resistência à compressão. a) Provetes com a argamassa de confinamento aplicada; b) Máquina universal de força ETI HOYTOM HM-S, evidenciando no rectângulo verde o local onde é colocada a peça da imagem (c); c) Peça da máquina universal de força onde se adapta a argamassa
Figura 16 – Porosímetro de mercúrio QUANTACHROME FILLING APPARATUS E AUTOSCAN60
Figura 17 – Aspecto das amostras antes de serem desagregadas: a) amostra SEV1; b) amostra SEV2; c) Amostra SEV3; d) Amostra SEV4
Figura 18 - Aspecto das amostras antes de desagregadas: a) amostra SEV6; b) amostra SEV7 26
Figura 19 - Aspecto da argamassa SEV8 antes de ser desagregada
Figura 20 – Difractogramas da amostra SEV1 (Fracção global – azul; Fracção fina com suporte de silício – vermelho) Notação utilizada: Q – Quartzo, C – Calcite, F – Feldspatos, M – Mica (moscovite), Af – Anfíbolas, Z – Mineral zeolítico ou Carboaluminatos de cálcio hidratado, Hy – Hidromagnesite, Mg – Magnesite, D – Dolomite.
Figura 21 – Difractogramas da amostra SEV2 (Fracção global – azul; Fracção fina – vermelho) Notação utilizada: Q – Quartzo, C – Calcite, F – Feldspatos, M – Mica (moscovite), Af – Anfíbolas, Z – Mineral zeolítico, O – Olivina, Mu – Mulite, Hy – Hidromagnesite, Ha – Halite, Mg – Magnesite, D – Dolomite, A – Aragonite 29

Figura 22 – Difractogramas da amostra SEV3-INT (Fracção global – azul; Fracção fina em suporte de silício – vermelho) Notação utilizada: Q – Quartzo, C – Calcite, F – Feldspatos, M – Mica (moscovite), Af – Anfíbolas, CI – Clorite, Mg – Magnesite
Figura 23 – Difractogramas da amostra SEV3–IM (Fracção global – azul) Notação utilizada: Q – Quartzo, C – Calcite, F – Feldspatos, M – Mica (moscovite), Af – Anfíbolas, CI – Clorite, Mg – Magnesite
Figura 24 – Difractogramas da amostra SEV3–EXT Notação utilizada: Q – Quartzo, C – Calcite, F – Feldspatos, M – Mica (moscovite), Af – Anfíbolas, CI - Clorite, Mg – Magnesite
Figura 25 – Difractogramas da amostra SEV4 (Fracção global – azul; Fracção fina com suporte de silício – vermelho) Notação utilizada: Q – Quartzo, C – Calcite, F – Feldspatos, M – Mica (moscovite), Af – Anfíbolas, CI – Clorite, Z – Mineral zeolítico, Ha – Halite, Mg – Magnesite, D – Dolomite, K – Caulinite, A – Aragonite. 31
Figura 26 – Difractogramas da amostra SEV6 (Fracção global – azul; Fracção fina – vermelho). Notação utilizada: Q – Quartzo, C – Calcite, F – Feldspatos, M – Mica (moscovite), Cl – Clorite, A – Aragonite
Figura 27 – Difractogramas da amostra SEV7 (Fracção global – azul; Fracção fina em suporte de silício – vermelho). Notação utilizada: Q – Quartzo, C – Calcite, F – Feldspatos, M – Mica (moscovite), CI – Clorite, A – Aragonite
Figura 28 – Difractogramas da amostra SEV8–INT (Fracção global – azul; Fracção fina – vermelho) Notação utilizada: Q – Quartzo, C – Calcite, F – Feldspatos, M – Mica (moscovite), Af – Anfíbolas, Z - Mineral zeolítico, Ha – Halite, Hy – Hidromagnesite, Mg – Magnesite, D – Dolomite, G – Gesso
 Figura 28 – Difractogramas da amostra SEV8–INT (Fracção global – azul; Fracção fina – vermelho) Notação utilizada: Q – Quartzo, C – Calcite, F – Feldspatos, M – Mica (moscovite), Af – Anfíbolas, Z - Mineral zeolítico, Ha – Halite, Hy – Hidromagnesite, Mg – Magnesite, D – Dolomite, G – Gesso. Figura 29 – Difractogramas da amostra SEV8–EXT (Fracção global – azul; Fracção fina em suporte de silício – vermelho) Notação utilizada: Q – Quartzo, C – Calcite, F – Feldspatos, M – Mica (moscovite), Af – Anfíbolas, CI – Clorite, G – Gesso, B – Brucite, Ha – Halite, Hy – Hidromagnesite, Mg – Magnesite, D – Dolomite, G – Gesso, M – Mica (moscovite), Af – Anfíbolas, CI – Clorite, G – Gesso, B – Brucite, Ha – Halite, Hy – Hidromagnesite, Mg – Magnesite, D – Dolomite.
 Figura 28 – Difractogramas da amostra SEV8–INT (Fracção global – azul; Fracção fina – vermelho) Notação utilizada: Q – Quartzo, C – Calcite, F – Feldspatos, M – Mica (moscovite), Af – Anfíbolas, Z - Mineral zeolítico, Ha – Halite, Hy – Hidromagnesite, Mg – Magnesite, D – Dolomite, G – Gesso. Figura 29 – Difractogramas da amostra SEV8–EXT (Fracção global – azul; Fracção fina em suporte de silício – vermelho) Notação utilizada: Q – Quartzo, C – Calcite, F – Feldspatos, M – Mica (moscovite), Af – Anfíbolas, CI – Clorite, G – Gesso, B – Brucite, Ha – Halite, Hy – Hidromagnesite, Mg – Magnesite, D – Dolomite. Sigura 30 – Curvas ATG/DTG da amostra SEV1.
 Figura 28 – Difractogramas da amostra SEV8–INT (Fracção global – azul; Fracção fina – vermelho) Notação utilizada: Q – Quartzo, C – Calcite, F – Feldspatos, M – Mica (moscovite), Af – Anfíbolas, Z - Mineral zeolítico, Ha – Halite, Hy – Hidromagnesite, Mg – Magnesite, D – Dolomite, G – Gesso. Figura 29 – Difractogramas da amostra SEV8–EXT (Fracção global – azul; Fracção fina em suporte de silício – vermelho) Notação utilizada: Q – Quartzo, C – Calcite, F – Feldspatos, M – Mica (moscovite), Af – Anfíbolas, CI – Clorite, G – Gesso, B – Brucite, Ha – Halite, Hy – Hidromagnesite, Mg – Magnesite, D – Dolomite. Sigura 30 – Curvas ATG/DTG da amostra SEV1. Sigura 31 – Curvas ATG/DTG da amostra SEV2.
 Figura 28 – Difractogramas da amostra SEV8–INT (Fracção global – azul; Fracção fina – vermelho) Notação utilizada: Q – Quartzo, C – Calcite, F – Feldspatos, M – Mica (moscovite), Af – Anfíbolas, Z - Mineral zeolítico, Ha – Halite, Hy – Hidromagnesite, Mg – Magnesite, D – Dolomite, G – Gesso. Figura 29 – Difractogramas da amostra SEV8–EXT (Fracção global – azul; Fracção fina em suporte de silício – vermelho) Notação utilizada: Q – Quartzo, C – Calcite, F – Feldspatos, M – Mica (moscovite), Af – Anfíbolas, CI – Clorite, G – Gesso, B – Brucite, Ha – Halite, Hy – Hidromagnesite, Mg – Magnesite, D – Dolomite. Sigura 30 – Curvas ATG/DTG da amostra SEV1. Figura 31 – Curvas ATG/DTG da amostra SEV2 – INT. Sigura 32 – Curvas ATG/DTG da amostra SEV3 – INT.
Figura 28 – Difractogramas da amostra SEV8–INT (Fracção global – azul; Fracção fina – vermelho) Notação utilizada: Q – Quartzo, C – Calcite, F – Feldspatos, M – Mica (moscovite), Af – Anfíbolas, Z - Mineral zeolítico, Ha – Halite, Hy – Hidromagnesite, Mg – Magnesite, D – Dolomite, G – Gesso. Sigura 29 – Difractogramas da amostra SEV8–EXT (Fracção global – azul; Fracção fina em suporte de silício – vermelho) Notação utilizada: Q – Quartzo, C – Calcite, F – Feldspatos, M – Mica (moscovite), Af – Anfíbolas, CI – Clorite, G – Gesso, B – Brucite, Ha – Halite, Hy – Hidromagnesite, Mg – Magnesite, D – Dolomite. 33 Figura 30 – Curvas ATG/DTG da amostra SEV1. 36 Figura 32 – Curvas ATG/DTG da amostra SEV2 37 Figura 33 – Curvas ATG/DTG da amostra SEV3 – INT. 37 Figura 33 – Curvas ATG/DTG da amostra SEV3 – IM. 37
Figura 28 – Difractogramas da amostra SEV8–INT (Fracção global – azul; Fracção fina – vermelho) Notação utilizada: Q – Quartzo, C – Calcite, F – Feldspatos, M – Mica (moscovite), Af – Anfibolas, Z - Mineral zeolítico, Ha – Halite, Hy – Hidromagnesite, Mg – Magnesite, D – Dolomite, G – Gesso. 33 Figura 29 – Difractogramas da amostra SEV8–EXT (Fracção global – azul; Fracção fina em suporte de silício – vermelho) Notação utilizada: Q – Quartzo, C – Calcite, F – Feldspatos, M – Mica (moscovite), Af – Anfíbolas, CI – Clorite, G – Gesso, B – Brucite, Ha – Halite, Hy – Hidromagnesite, Mg – Magnesite, D – Dolomite. 33 Figura 30 – Curvas ATG/DTG da amostra SEV2. 36 Figura 32 – Curvas ATG/DTG da amostra SEV3 – INT. 37 Figura 33 – Curvas ATG/DTG da amostra SEV3 – IM. 37 Figura 34 – Curvas ATG/DTG da amostra SEV3 – EXT.
Figura 28 – Difractogramas da amostra SEV8–INT (Fracção global – azul; Fracção fina – vermelho) Notação utilizada: Q – Quartzo, C – Calcite, F – Feldspatos, M – Mica (moscovite), Af – Anfíbolas, Z - Mineral zeolítico, Ha – Halite, Hy – Hidromagnesite, Mg – Magnesite, D – Dolomite, G – Gesso. Sigura 29 – Difractogramas da amostra SEV8–EXT (Fracção global – azul; Fracção fina em suporte de silício - vermelho) Notação utilizada: Q – Quartzo, C – Calcite, F – Feldspatos, M – Mica (moscovite), Af – Anfíbolas, Cl – Clorite, G – Gesso, B – Brucite, Ha – Halite, Hy – Hidromagnesite, Mg – Magnesite, D – Dolomite. 33 Figura 30 – Curvas ATG/DTG da amostra SEV1. 36 Figura 32 – Curvas ATG/DTG da amostra SEV3 – INT. 37 Figura 33 – Curvas ATG/DTG da amostra SEV3 – INT. 37 Figura 34 – Curvas ATG/DTG da amostra SEV3 – INT. 37 Figura 35 – Curvas ATG/DTG da amostra SEV3 – EXT. 38 Figura 35 – Curvas ATG/DTG da amostra SEV3 – IM. 37 Figura 35 – Curvas ATG/DTG da amostra SEV3 – IM. 38 Figura 35 – Curvas ATG/DTG da amostra SEV4. 38

Figura 37 – Curvas ATG/DTG da amostra SEV7
Figura 38 – Curvas ATG/DTG da amostra SEV8 – INT40
Figura 39 – Curvas ATG/DTG da amostra SEV8 – EXT40
Figura 40 – Análise granulométrica da areia (R.I.) da amostra SEV1 e respectiva curva granulométrica43
Figura 41 – Análise granulométrica da areia (R.I.) da amostra SEV2 e respectiva curva granulométrica44
Figura 42 – Análise granulométrica da areia (R.I.) da amostra SEV3-INT e respectiva curva granulométrica .44
Figura 43 – Análise granulométrica da areia (R.I.) da amostra SEV3-IM e respectiva curva granulométrica44
Figura 44 – Análise granulométrica da areia (R.I.) da amostra SEV3-EXT e respectiva curva granulométrica. 45
Figura 45 – Análise granulométrica da areia (R.I.) da amostra SEV4 e respectiva curva granulométrica45
Figura 46 – Análise granulométrica da areia (R.I.) da amostra SEV6 e respectiva curva granulométrica45
Figura 47 – Análise granulométrica da areia (R.I.) da amostra SEV7 e respectiva curva granulométrica46
Figura 48 – Análise granulométrica da areia (R.I.) da amostra SEV8-INT e respectiva curva granulométrica. 46
Figura 49 – Análise granulométrica da areia (R.I.) da amostra SEV8-EXT e respectiva curva granulométrica. 46
Figura 50 – Distribuição granulométrica das várias amostras47
Figura 51 – Aspectos gerais das fracções de 0,630 mm à mesma ampliação: a) amostra SEV1; b) Amostra SEV2; c) Amostra SEV3 – INT; d) Amostra SEV3 – IM; e) Amostra SEV3 – EXT; f) Amostra SEV4; g) Amostra SEV6; h) Amostra SEV7;i) Amostra SEV8 - INT; j) Amostra SEV8 – EXT
Figura 52 – Variedades de quartzo observadas à lupa binocular: a) Quartzo leitoso observado na amostra SEV7; b) Quartzo hialino observado na amostra SEV7; c) Quartzo rosa observado na amostra SEV8; d)
Quartzo fumado observado na amostra SEV3-INT; e) Intercrescimentos de várias fases de quartzo, hialino e rosa, leitoso e verde observados na amostra SEV3-IM; f) Grãos poliminerálicos de quartzo com mica observados na amostra SEV6
Quartzo fumado observado na amostra SEV3-INT; e) Intercrescimentos de várias fases de quartzo, hialino e rosa, leitoso e verde observados na amostra SEV3-IM; f) Grãos poliminerálicos de quartzo com mica observados na amostra SEV6
Quartzo fumado observado na amostra SEV3-INT; e) Intercrescimentos de várias fases de quartzo, hialino e rosa, leitoso e verde observados na amostra SEV3-IM; f) Grãos poliminerálicos de quartzo com mica observados na amostra SEV6

Figura 56 – Fragmentos cerâmicos: a) amostra SEV8-INT; b) amostra SEV8-EXT
Figura 57 – Microgranodiorito observado na amostra SEV3-INT
Figura 58 – a) Aspecto geral da amostra SEV1, evidenciando a presença de um nódulo de cal (indicado pela seta); b) Aspecto geral da amostra a uma ampliação de 7,5x; c) Pormenor da imagem (b) a uma ampliação de 30x, no qual se observa um fragmento de tijolo (indicado pela seta)
Figura 59 – Aspecto geral da amostra SEV2: a) ampliação de 7,5x; b) ampliação de 40x55
Figura 60 – a) Aspecto geral da amostra SEV4: a) ampliação de 7,5x; b) ampliação de 30x55
Figura 61 – Aspecto geral da amostra SEV6: a) ampliação de 7,5x; b) ampliação de 30x56
Figura 62 – a) Aspecto da amostra SEV7 a uma ampliação de 7,5x evidenciando um nódulo de cal de grandes dimensões; Aspecto geral da argamassa: b) ampliação de 30x
Figura 63 – Aspecto geral da amostra SEV8: a) ampliação de 7,5x; b) ampliação de 30x evidenciando parte da argamassa da camada externa de coloração castanha escura
Figura 65 – Observações da amostra SEV4: a) Calcossilicatos envolvendo as fracturas de litoclastos (12x) em luz paralela; b) Clasto de aglomerado de cristais de epídoto (30x) em nicóis cruzados
Figura 66 – Aspectos microestruturais da pasta carbonatada e espectros EDS correspondentes das amostras: a) SEV1; b) SEV2; c) SEV3-INT
Figura 67 – Aspectos microestruturais da pasta carbonatada e espectros EDS correspondentes das amostras: a) SEV3-IM; b) SEV3-EXT; c) SEV4
Figura 68 – Aspectos microestruturais da pasta carbonatada e espectros correspondentes das amostras: a) SEV6; b) SEV7; c) SEV7-barramento
Figura 69 – Aspectos microestruturais da pasta carbonatada e respectivos espectros EDS das amostras: a) SEV8-INT; b) SEV8-EXT
Figura 70 – Aspectos microestruturais reveladores da existência de colonizações biológicas; a) no interior de um poro da (amostra SEV1); b) na pasta (amostra SEV6)
Figura 71 – Aspectos microestruturais reveladores da existência de colonizações biológicas: a) Esporos de fungos na amostra SEV2 e respectivo espectro EDS (b); c) Filamentos de natureza orgânica (amostra SEV2); d) Grão de pólen (amostra SEV2); e) Partícula típica de emissões de combustão de óleo (amostra SEV4); f) Outro tipo de colonizações biológicas na forma de bastões (amostra SEV4)

Figura 73 – Amostra SEV8-INT: a) Microestrutura de uma mica do tipo biotite e respectivo espectro EDS (b).

Figura 77 – Curvas de distribuição do tamanho do poro das amostras da Sé de Évora	72
Figura 78 – Curvas de absorção capilar de água	73
Figura 79 - Curva de calibração obtida por EAA para o cálcio	82
Figura 80 - Curva de calibração obtida por EAA para o sódio	82
Figura 81 - Curva de calibração obtida por EAA para o potássio	83
Figura 82 - Curva de calibração obtida por EAA para o magnésio	83
Figura 83 - Curva de calibração do método potenciométrico	83

ÍNDICE DE QUADROS

	· •.g.
Quadro 1 – Registo do local e época (provável) [Wevers, 2004] das amostras da Igreja de Santa Maria Évora	a de 7
Quadro 2 – Descrição dos principais aspectos observados à vista desarmada em cada amostra	28
	~ 4
Quadro 3 – Composição mineralogica qualitativa das argamassas	34
Quadro 4 Composição minoralágica qualitativa das argamassas	35
Quadro 4 – Composição mineralogica qualitativa das argamassas	
Quadro 5 – Pardas de massa (em %) das amostras de argamassa	/1
Quadro 5 – 1 eruas de massa (em %) das amostras de argamassa	
Quadro 6 – Perdas de massa (em %) das amostras de argamassa	41
	<u>-</u> 71

Pág.

Quadro 7 – Perdas de massa (em %) das amostras de argamassa42
Quadro 8 – Perdas de massa (em %) das amostras de argamassa 42
Quadro 9 – Teores (em % mássica) de calcite, magnesite, hidromagnesite e dolomite a partir da ATG 42
Quadro 10 – Valores de resíduo insolúvel (em % mássica) obtidos a partir dos dois tipos de ataque
Quadro 11 – Descrição mineralógica dos agregados por observação à lupa binocular
Quadro 12 – Composição química (em % mássica) da fracção solúvel das várias amostras53
Quadro 13 – Teores de CaCO ₃ (em %) das várias amostras obtidos por ATG e EAA54
Quadro 14 – Composição simplificada das várias amostras de argamassa (% em massa)70
Quadro 15 – Traços característicos (em massa) de cada amostra71
Quadro 16 – Resultados de porosidade total e raio médio de poro obtidos a partir da porosimetria de mercúrio
Quadro 17 – Valores de coeficiente de absorção capilar (A) das amostras SEV1, SEV2 e SEV474
Quadro 18 – Resultados dos ensaios de resistência à compressão

CARACTERIZAÇÃO DE ARGAMASSAS ANTIGAS DA IGREJA DE SANTA MARIA DE ÉVORA (SÉ CATEDRAL DE ÉVORA)

PREÂMBULO

O presente relatório apresenta os resultados obtidos referentes a um trabalho de estágio, realizado no Núcleo de Materiais Metálicos do Departamento de Materiais, duma aluna da Licenciatura em Química da Universidade de Évora, e que se inseriu no âmbito do estudo "*Desenvolvimento de métodos de caracterização química e microestrutural e de diagnóstico da patologia dos materiais*", Procº 0204/11/16163, incluído no projecto de investigação programada do LNEC para 2005-2008 "*Qualidade dos materiais*".

1 – INTRODUÇÃO

A caracterização química e a identificação dos constituintes das argamassas antigas é imprescindível como ferramenta na abordagem de uma intervenção de conservação. O estudo de argamassas antigas tem permitido fornecer informações importantes sobre a história dos edifícios, nomeadamente sobre a época e o contexto da sua construção, sobre eventuais reparações e na avaliação dos seus desempenhos, com vista ao desenvolvimento ou à melhoria de novos materiais e tecnologias compatíveis com as argamassas pré-existentes [Chiari et al, 1996; Santos Silva, 2002].

Actualmente, pensa-se que o edifício antigo vale, não somente, pela sua arquitectura formal, mas também pelo conjunto funcional e pelos materiais e tecnologias utilizados, os quais constituem, em si próprios, valores a preservar [Veiga e Carvalho, 2002]. Do ponto de vista histórico e também artístico é importante elaborar registos tão completos quanto possível da constituição e das características das argamassas antigas, antes que se desvaneçam irremediavelmente os vestígios das tecnologias tradicionais, com o consequente empobrecimento do património nacional [Pinto e Santos Silva, 2003].

Os estudos relacionados com o património artístico e cultural têm ganho um crescente interesse por parte da comunidade científica, devido à interacção crescente entre áreas complementares. A caracterização de argamassas antigas é um tema muito actual embora, apesar das várias metodologias propostas a nível internacional, esteja longe de estar esgotado e de ser consensual [Santos Silva, 2002].

Tendo em consideração que ao longo dos séculos, as argamassas históricas provaram ser bastante compatíveis com as restantes unidades estruturais, e também resistentes nas severas condições mecânicas e ambientais a que estiveram expostas, na selecção dos materiais de restauro deverá ter-se como objectivo principal a mimetização ou simulação dos materiais históricos. No entanto, nas últimas décadas a produção industrial de materiais de construção mudou significativamente. Os materiais de construção e as técnicas foram substituídas pela tecnologia do cimento, a qual substituiu os ligantes tradicionais também em resultado, da perda da prática tradicional e do empirismo da construção. Intervenções de restauro recentes provocaram falhas e aceleração na degradação dos materiais de construção originais e nos edifícios antigos. Com efeito, quando é necessário recorrer a argamassas de reparação e de substituição, a sua formulação deve ter em conta a composição das argamassas antigas [Moropoulou et al, 2005].

Por outro lado, é ainda maior a dificuldade de identificar as tecnologias utilizadas na sua execução e aplicação, assim como as condições climatéricas na altura da aplicação e nos dias que lhe seguiram. Estes factores têm uma influência decisiva na microestrutura final da argamassa e no seu comportamento. Quer a experiência existente como os ensaios realizados demonstram que duas argamassas com composição idêntica podem ter comportamento e, principalmente, durabilidade muito diferentes conforme as condições no momento da aplicação, as tecnologias usadas, as características do suporte e a perícia do executante [Veiga e Carvalho, 2002].

As argamassas sofrem processos dinâmicos, estão em constante evolução, e é de todo impossível reproduzir a sua história, os processos de cristalização, dissolução e recristalização ao longo do tempo e as complexas reacções, a longo prazo, entre ligantes e agregados, tornando assim muito difícil de determinar, com precisão, o ligante original.

Têm vindo a ser realizados estudos no âmbito da caracterização de argamassas antigas motivadas pela incompatibilidade e inadequada utilização de argamassas modernas no restauro de argamassas antigas, relacionados principalmente com a natureza e a utilização que se faz dos materiais, nomeadamente, natureza e granulometria dos agregados e a razão agregado/ligante usadas no passado [Benedetti et al, 2004].

Estes aspectos são tanto mais importantes quanto pelo Princípio da Autenticidade, definido em 1964 pela Carta de Veneza [Venice Charter, 1964] e reiterado em 1994 pelo Documento de Nara [Nara Document, 1994], deve ter-se sempre uma postura de preservação das argamassas antigas, da sua conservação e do seu restauro. Apenas quando esta situação não é possível, a substituição de argamassas antigas deve seguir uma metodologia que vise o desenvolvimento de argamassas compatíveis aliando o conhecimento analítico das argamassas antigas com as suas propriedades mecânicas e estruturais.

Neste trabalho apresentam-se e discutem-se os resultados da caracterização físico-química de amostras de argamassa provenientes da Igreja de Santa Maria de Évora (Sé Catedral de Évora). A Igreja de Santa Maria de Évora, vulgarmente conhecida como Sé Catedral de Évora, é um imóvel de reconhecido interesse histórico e artístico, com inegável valor patrimonial a nível do País e mesmo a nível mundial. A confirmá-lo está a protecção conferida pelo Estado desde 1910 que reconheceu a Sé de Évora como Monumento Nacional. Mais recentemente, foi classificada indirectamente como património mundial pela UNESCO¹, em 1986. O reconhecimento nacional e internacional do valor patrimonial deste monumento justifica, por si só, a preocupação pelo estudo do seu estado de conservação.

2 – DESCRIÇÃO DO MONUMENTO. AMOSTRAS ESTUDADAS

A Sé de Évora é, paralelamente com o Templo Romano, um dos mais emblemáticos monumentos da Cidade de Évora. Localizados praticamente lado a lado, marcam duas épocas da história separadas no tempo, mas que seguramente ilustram a importância do local em cada um desses períodos [Costa e Rodrigues, 2000].

A data da sua construção é bastante discutida entre os historiadores; segundo a versão tradicional, o lançamento da primeira pedra foi no Séc. XII em 1186, aquando da nomeação de D. Paio como Bispo de Évora. Esta tese é baseada em registos existentes no *Livro dos Aniversários* do Arquivo Capitular da Sé de Évora, de 1470. No entanto, a historiadora Ana Rita Trindade [Trindade, 2003], que investigou os arquivos da Sé, coloca algumas dúvidas quanto à veracidade desta teoria, uma vez que o livro se encontra datado de 1470, duzentos anos após a suposta edificação da Sé. Ainda nesse documento, diz

¹ United Nations Educational Scientific and Cultural Organization

que D. Paio foi o primeiro Bispo de Évora, e segundo Trindade sabe-se que o primeiro Bispo eborense foi D. Sueiro.

A historiadora Ana Trindade coloca ainda em dúvida que a Sé pudesse ser construída numa época de instabilidade económica, como foi o final do Séc. XII, num momento em que a reconquista de Évora aos Muculmanos ainda estava em curso e todos os recursos económicos do reino seriam mobilizados para o esforço de guerra e repovoamento do território. Trindade levanta a hipótese deste documento ter sido escrito com base na tradição oral e, como outros estudiosos da matéria, admite que os primeiros Bispos eborenses oficiassem numa igreja construída aquando da reconquista, de dimensões muito menores actual Sé teria sido posteriormente demolida que а е que [Trindade, 2003; Tavares et al, 2005].

Outros historiadores afirmam que a actual Sé foi apenas construída no Séc. XIII, no reinado de D. Afonso III, pelo então Bispo de Évora D. Durando, época em que a diocese de Évora estaria com condições económicas e políticas para a construção da Catedral. Esta hipótese é reforçada com a descoberta de uma lápide na Capela do Santíssimo alusiva à consagração do presbitério pelo Bispo D. Durando e de uma inscrição no túmulo deste. Trindade, completa a fundamentação desta hipótese com a descoberta de um documento, no Arquivo do Cabido da Sé de Évora, datado de 1288, onde o Bispo D. Jardo e o Cabido cedem rendimentos das propriedades para sustento financeiro das obras de edificação da Sé, não deixando dúvidas, assim, que em 1288 a Sé estava em construção. Desta forma, Trindade afirma que a Sé de Évora "*começou a ser construída cerca de 1280, tendo anteriormente existido um outro edifício sede de diocese".*

A historiadora Trindade e o engenheiro Leo Wevers [Wevers, 2004] basearam-se na tese de doutoramento do Prof. Virgolino Jorge, onde este autor estabelece as fases de construção das várias partes do templo através de uma análise métrica, estabelecendo assim a construção da Sé no período de 1280-1340 [Trindade, 2003; Tavares et al, 2005].

Do ponto de vista arquitectónico, a Catedral de Évora é uma das mais importantes manifestações da arquitectura gótica no Sul de Portugal. Nenhuma outra catedral portuguesa a iguala na elegância da combinação dos volumes, é perfeita e harmónica apesar do acabamento das três torres não datar da mesma época e, em nenhuma outra também incluindo as que foram construídas posteriormente, se

conjugam com tanta originalidade elementos estruturais e decorativos românicos e góticos, de tão diferentes proveniências [Chicó, 1946].

A Sé de Évora é considerada um edifício de estilo Românico-Gótico, ou ainda de estilo Gótico Nacional com influência cistercense e mendicante. A sua construção foi inspirada no modelo da Sé de Lisboa e em Catedrais estrangeiras, nomeadamente espanholas e francesas, revelando-se de grande importância, não apenas como ponto terminal de Românico e inicial do Gótico, mas sobretudo pela variedade de soluções de transição empregues. Teve como principais arquitectos ou mestres-de-obras Domingos Pires, entre 1280 e 1303, e Martim Domingues, responsável pelo término da construção, entre 1304 e 1334, época da construção do claustro e do pórtico da entrada principal. Este último é considerado um dos mais impressionantes portais góticos portugueses, com seis arquivoltas e um apostulado em escultura talhada em mármore de autoria desconhecida. É levantada a hipótese de se tratar de Telo Garcia, suposto autor do apostulado da arca tumular de D. Gonçalo Pereira, Bispo de Braga, obra com a qual estabelece afinidades [Trindade, 2003].

A discussão das datas do início dos trabalhos pode ser um elemento importante para a compreensão da evolução artística na transição entre os estilos românico e gótico, e das soluções e influências encontradas nessa transição. Este é um dos aspectos que confere singularidade à Sé de Évora, pelo significado no tempo em que foi construída e no conjunto de monumento que representou um investimento de um país então em fase de organização.

Do conjunto arquitectónico denominado como "Sé de Évora" fazem parte a igreja propriamente dita e o claustro que a ladeia. Na figura 1 pode observar-se a vista de sul do conjunto do monumento, com a identificação de alguns locais mais importantes referidos no texto: a "torre-zimbório", as duas torres sobre a fachada principal – "torre dos azulejos" e "torre lanterna ou do relógio", a rosácea do braço sul do transepto ou, ainda, a parte mais recente da velha construção, construída em materiais distintos – a "capela-mor".

Excluindo a capela-mor, todo o conjunto monumental foi construído com materiais de composição granítica, ainda que apresentem diversas litologias. No interior da igreja é difícil avaliar a natureza litológica dos materiais utilizados, uma vez que a revesti-los existem rebocos espessos [Costa e Rodrigues, 2000].

O corpo da igreja desenvolve-se em forma de cruz latina; o interior é, assim, composto por três naves (uma central e duas laterais), com comprimento de 41 m. A nave central tem 6 m de largura com sete tramos rectangulares, de dois andares, sendo cada tramo dividido por pilares, de onde levantam os arcos torais sobre os quais repousa a abóbada de berço, com 19 m de altura [Guerreiro, 1975].



Figura 1 – Vista geral (disponível em www.angelfire.com) do exterior da Igreja de Santa Maria de Évora e do claustro com os locais assinalados de onde foram extraídas algumas das amostras.

A nave central é separada das laterais por pilares cruciformes com oito colunas, com bases semelhantes às bases do gótico primitivo [Chicó, 1946]. As naves laterais são mais estreitas, com cerca de 4 m de largura, com sete tramos e são cobertas por uma abóbada de aresta com 9,40 m de altura no topo e arcos torais descarregando nos pilares centrais e em colunelos embebidos nas empenas laterais; estas são rasgadas por amplas e profundas frestas de arco redondo.

As três naves são cortadas pelo transepto de cerca de 32 m de comprimento e 6,70 m de largura. No andar superior, ao longo dos dois lados da nave central e pelo transepto, corre o trifório (galeria estreita aberta sobre o andar das arcadas ou sobre o andar das tribunas nas igrejas medievais), composto por cinco arcos em cada tramo, assentes em pequenas colunas com capitéis de decoração toscana. Todo este espaço é coberto por um reboco fingindo pedra [Guerreiro, 1975].

A Sé de Évora sofreu grandes transformações ao longo dos anos, umas por motivos de gosto, outras por razões de conservação. Nos Séc. XIX e XX várias construções monumentais, nomeadamente igrejas e castelos, na Europa foram alvo de um certo número de restauros. Muitas vezes procurou-se

restaurar uma construção trazendo-a de volta à "situação original". Por este motivo ficou a autenticidade do edifício muitas vezes fortemente reduzida. Apenas as partes não restauradas possuem ainda grande valor como fonte de informação e estas deveriam ser tanto quanto possível identificadas. No período de 1936-1950, segundo um plano de intervenção elaborado pela DGEMN², a Sé foi submetida a um restauro de grande amplitude através do qual diversas partes do Séc. XVIII foram eliminadas a favor do trabalho de restauro. As obras realizadas posteriormente a esta data, embora algumas de importância para o monumento, em pouco modificaram as suas características gerais e assumiram fundamentalmente, o carácter de manutenção.

A Sé de Évora tem vindo a ser restaurada desde o início de 2003. O IPPAR³, através da Direcção Regional de Évora - Divisão de Obras, Conservação e Restauro, deu início à primeira fase, que visa a conservação da pedra do zimbório, tendo estes trabalhos sido concluídos no ano de 2005.

Deste monumento foram estudadas 7 amostras cuja referenciação e localização são apresentadas no quadro 1.

Argamassa	Designação	Época (Séc. provável) [Wevers, 2004]	Localização
1	SEV1	XVII	Exterior da Sé – friso do pátio inferior de acesso ao zimbório
2	SEV2	XIV	Nave lateral Norte (Pilar 2)
3	SEV3	XIII	Nave lateral Sul (Pilar 25)
4	SEV4	XVI	Interior do arco da janela da torre lanterna
5	SEV6	XIV	Interior da parede da torre zimbório
6	SEV7	XIV	Interior da parede da torre zimbório
7	SEV8	XVI	Coro alto – parede por trás do cadeiral, junto ao vitral da fachada principal Plataforma sob a Entrada Principal)

Quadro 1 – Registo do local e época (provável) [Wevers, 2004] das amostras da Igreja de Santa Maria de Évora

Na figura 2 apresenta-se uma planta do interior da Sé, com a localização das Naves, do Transepto, do Trifório e das várias zonas consideradas em estudo e na figura 3 os locais de onde foram retiradas algumas das amostras estudadas. De referir que as argamassas extraídas correspondem à camada de reboco o mais próxima da alvenaria, isto é, as argamassas em princípio mais antigas.

² Direcção Geral dos Edifícios e Monumentos Nacionais

³ Instituto Português do Património Arquitectónico



Figura 2 – Planta do interior da Sé com a referenciação das amostras e os locais das várias zonas estudadas, adaptado de [Tavares et al, 2005].



3 – METODOLOGIA DE CARACTERIZAÇÃO

A metodologia utilizada neste trabalho para a caracterização de argamassas antigas recorre a um conjunto diversificado de técnicas físico-químicas de caracterização de materiais, as quais se complementam, permitindo a obtenção duma grande fiabilidade na análise final, procurando-se maximizar os objectivos da caracterização pretendidos e ao mesmo tempo minimizar as limitações inerentes a cada uma das técnicas [Santos Silva, 2003; Veiga et al, 2001]. Na figura 4 pode observar-se de uma forma esquemática a metodologia de caracterização utilizada, assim como o tipo de informação obtida.



Figura 4 – Metodologia utilizada para a caracterização das argamassas [adaptado de Veiga et al, 2001]

3.1 – Metodologia de amostragem e de preparação das amostras para análise

A selecção do tipo de técnicas a utilizar depende dos objectivos da caracterização – manutenção, consolidação, reparação ou substituição, e tem óbvias implicações no que respeita à quantidade de amostra a recolher para os ensaios. Este aspecto da amostragem é aliás muito importante, por um lado porque pode condicionar decisivamente o resultado da caracterização, e por outro deve obedecer aos requisitos da conservação, isto é, sem prejuízo do rigor e da representatividade, a quantidade de amostra a extrair deve ser sempre a mínima necessária [Santos Silva, 2002].

A amostragem é um aspecto importante que condiciona decisivamente o sucesso ou insucesso da aplicação duma dada metodologia de caracterização devendo ser realizada cuidadosamente e com bastante rigor, o que não é muitas vezes nomeado quando se trata deste tema [Santos Silva, 2003; Bartos et al, 1999]. As argamassas foram recolhidas seguindo a metodologia utilizada no LNEC [Veiga et al, 2001] que refere a importância de uma inspecção prévia e cuidada dos locais escolhidos para a extracção das amostras, tal como a documentação do local e registo fotográfico antes e depois da extracção da amostra. Deve ser extraída uma quantidade de amostra que permita a sua caracterização, a confirmação de alguma análise e a obtenção de uma reserva para estudos futuros.

Após a extracção, as amostras foram secas a 40°C em estufa ventilada com a finalidade de retirar a humidade. Depois foram sujeitas a um exame preliminar à lupa binocular que permite a detecção de alguns detalhes nas argamassas como a presença de aditivos (carvão, tijolo, etc.) ou a existência de materiais fibrosos [Chiari et al, 1996]. No caso da amostra ser composta por várias camadas permite auxiliar na sua separação para estudo posterior.

Antes de se realizar o processo de desagregação todas as amostras foram fotografadas e observadas à vista desarmada. Esta observação é importante nomeadamente para o registo das características macroscópicas das diferentes camadas de reboco, como a cor, textura, tipo de agregados, entre outros. Estes dados fornecem elementos importantes para o conhecimento da técnica de aplicação do revestimento em causa durante a operação de restauro. As amostras foram desagregadas cuidadosamente com o auxílio de um martelo de borracha para não partir os agregados existentes e separadas em diferentes fracções para serem analisadas pelas diferentes técnicas de caracterização seleccionadas.

Para a observação da microestrutura por microscopia electrónica de varrimento (MEV-EDS) foi retirado um fragmento de pequena dimensão representativo da amostra, o qual foi recoberto, por pulverização, com uma película condutora que deve ser contínua e recobrir todas as partes a observar da amostra. O recobrimento foi efectuado com carbono.

Para a microscopia óptica, as amostras a observar correspondem também a pequenos fragmentos, que são posteriormente impregnados com uma resina epoxídica. A operação de impregnação visa o preenchimento dos poros e vazios de modo a consolidar a argamassa para poder ser cortada em fatias e polida para a realização de lâminas delgadas. A restante fracção cortada é utilizada para secções polidas.

Para a difracção de raios X (DRX) prepararam-se dois tipos de fracções, a fracção global e a fracção fina. A fracção global é obtida pela moagem da amostra já desagregada, de modo a que todas as partículas assumam um tamanho suficiente para passarem num peneiro de malha de 106 µm. A fracção fina é obtida a partir do material fino desagregado que passa no peneiro de malha de 106 µm e é a fracção mais concentrada no ligante.

Para a análise termogravimétrica (ATG/DTG) empregou-se a amostra correspondente à fracção global preparada para DRX.

As amostras para MEV-EDS, MO, DRX e ATG/DTG foram secas a 40°C durante, pelo menos 12 horas.

Para a análise química, as amostras foram secas a 105°C, tendo sido utilizadas a fracção global de DRX e uma outra em que a argamassa se encontrava apenas desagregada. A fracção global foi atacada com HNO₃ (1:50) e a fracção desagregada com HCI (1:3).

Para o ensaio de porosimetria de mercúrio foi desagregada uma pequena quantidade de amostra, que posteriormente foi colocada a secar a 40°C em estufa ventilada durante uma semana e depois 2 dias

numa câmara de vácuo. As amostras após serem retiradas da câmara de vácuo foram colocadas dentro de caixas e isoladas com parafilme e conservadas num exsicador até à realização do ensaio.

Para o ensaio de absorção de água por capilaridade, foi retirado um fragmento considerável de amostra com uma face relativamente plana que foi posteriormente cortado numa máquina de corte de forma a obter dois provetes com dimensões regulares e semelhantes entre si. Os provetes foram secos a 40°C durante uma semana. Este ensaio foi realizado apenas em três das amostras devido à insuficiente quantidade das restantes.

Da mesma forma, os ensaios de resistência mecânica foram também realizados apenas nas amostras utilizadas no ensaio de absorção de água por capilaridade, após terem sido secas a 40°C até massa constante.

3.2 – Difracção de raios X

Os difractogramas das fracções global e fina, preparadas como descrito anteriormente, foram realizados num difractómetro de raios X PHILIPS X'PERT (figura 5), utilizando a radiação K α do cobalto produzida por uma ampola de raios X, com as seguintes condições de ensaio: varrimento entre 3 e 74° 20; velocidade de varrimento de 0,05° 20/s; tensão e corrente de filamento, respectivamente, de 35 kV e 45 mA.



Figura 5 – Difractómetro de raios X PHILIPS X'PERT.

3.3 – Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica é uma técnica de caracterização de materiais, que, em complemento com a análise difractométrica permite a identificação e determinação dos teores de vários constituintes presentes em argamassas antigas. De forma a obterem-se dados quantitativos com maior rigor, utilizou-se o traçado da curva termogravimétrica diferencial (DTG) para estabelecer as temperaturas de início e de fim das perdas de massa.

Os termogramas foram traçados utilizando um sistema de análise térmica SETARAM TGA92 (figura 6), sob atmosfera inerte (árgon – 3 dm³/h), com uma velocidade de aquecimento uniforme de 10°C/min, desde a temperatura ambiente até 1000°C.



Figura 6 – Termobalança SETARAM TGA92.

3.4 – Microscopia óptica

3.4.1 – Secções polidas

A observação à lupa binocular (observação a baixas ampliações, em geral inferiores a 100 vezes) é um dos métodos mais empregues para a observação das amostras de argamassa após a sua extracção. Esta técnica é ainda empregue na observação de superfícies polidas das amostras, tendo para isso que se impregnar a amostra sob vácuo com uma resina adequada. Uma variante da técnica – análise estratigráfica – é especialmente útil, por exemplo, para a diferenciação de diferentes camadas de

pintura num revestimento [Santos Silva, 2002]. Foi utilizada uma lupa binocular Olympus SZH (figura 7).



Figura 7 – Lupa binocular Olympus SZH.

3.4.2 – Lâminas delgadas

A preparação de lâminas delgadas requer um cuidado particular devido à força mecânica do material ser frequentemente insuficiente para aguentar a força necessária para o corte e para tornar a forma da secção delgada [Chiari et al, 1996].

A preparação de lâminas delgadas é constituída por diferentes etapas: impregnação, corte, polimento, colagem, desbaste/polimento do conjunto lâmina-amostra e polimento fino. Estas etapas são ilustradas na figura 8 e descritas seguidamente.

Os fragmentos representativos das amostras foram impregnados numa câmara de impregnação Logitech IU30 (figura 8a). Após a resina estar seca, cortaram-se da amostra fatias de 3 mm de espessura (figura 8c) na máquina de corte Struers Accutom-2 (figura 8d) empregando uma solução de etilenoglicol como líquido de corte. As fatias foram depois observadas à lupa binocular para observar se a impregnação foi eficaz, repetindo-se o processo no caso de se detectar a presença de zonas/poros não impregnados.



Figura 8 – a) Câmara de impregnação Logitech IU30; b) Pormenor da cuba onde se colocam as amostras na câmara de impregnação; c) Pormenor da amostra cortada; d) Máquina de corte Struers Accutom-2; e) Máquina de corte Logitech CS10; f); Colagem da amostra à lâmina de vidro g) Máquina de polimento Logitech PM5.

As fatias de 3 mm de espessura foram posteriormente polidas na máquina de polimento Logitech PM5 (figura 8e), com disco e abrasivo de granulometria de 15 µm de óxido de alumínio para ficarem com uma das superfícies polida.

A etapa seguinte consiste na colagem, com resina, da fatia de amostra polida à lâmina de vidro. As lâminas de vidro são também polidas numa das faces para facilitar a adesão com a fatia de amostra e apresentam espessuras semelhantes entre si. As lâminas de vidro utilizadas apresentavam uma espessura de aproximadamente 1200 µm. O conjunto lâmina-fatia de amostra é colada à temperatura de 40°C numa prensa de pequena dimensão (figura 8f), para que não ocorra deslocação da posição.

Após a secagem, a lâmina foi desbastada e polida, na máquina de corte Logitech PM5 (figura 8g) de forma a ficar com uma espessura final de amostra de aproximadamente 30 µm.

Por último, foram efectuados dois polimentos à mão com pasta de diamante de 6 e de 3 µm. Estes polimentos de granulometria mais fina têm a finalidade de dar brilho à amostra e remover possíveis riscos e impurezas.

3.5 – Microscopia Electrónica de Varrimento

A microscopia electrónica de varrimento foi utilizada essencialmente para caracterizar os constituintes das argamassas e verificar a existência de compostos minoritários que não tenham sido detectados através de outras técnicas.

A amostra ao ser incidida pelo feixe de electrões emite radiação X que permite obter informações sobre a composição química da zona da amostra onde o feixe está a incidir. As observações foram realizadas num microscópio electrónico de varrimento, JEOL JSM-6400, sendo a análise elementar efectuada num sistema de microanálise de raios X por dispersão de energia Oxford Instruments, modelo Inca X-Sight (figura 9).



Figura 9 – Microscópio electrónico de varrimento JEOL JSM-6400.

3.6 – Análise química por via húmida

A análise química por via húmida é utilizada usualmente para estimar a razão entre o ligante e os agregados de natureza não calcária. O método de análise, que pode ter várias variantes, baseia-se genericamente num ataque ácido da amostra com ácido clorídrico (HCI) ou com ácido nítrico (HNO₃). O ligante é definido a partir do material que foi solubilizado no ácido, e os agregados não calcários são obtidos a partir do material que fica insolúvel no ácido (resíduo insolúvel).

Foram realizados dois ataques ácidos diferentes: com HCl (1:3) e com HNO₃ (1:50). No caso deapresença de agregados calcários a relação agregado/ligante é falseada, uma vez que por este método todos os carbonatos são, em princípio, dissolvidos [Santos Silva, 2003].

O ataque com ácido clorídrico (1:3) foi realizado sobre uma fracção desagregada para a obtenção do resíduo insolúvel (RI) que foi posteriormente utilizado para efectuar a análise granulométrica. O ataque com ácido nítrico (1:50) foi efectuado sobre uma fracção moída para a obtenção do filtrado (solução) que foi posteriormente utilizado para a análise por EAA, gravimetria e potenciometria e também para confirmar o valor de RI. Ambos os ataques foram realizados em duplicado.

3.6.1 – Ataque com ácido clorídrico (1:3)

Tomou-se cerca de 10 gramas de amostra desagregada para um copo de 250 cm³. Humedeceu-se com um esguicho de água quente e agitou-se simultaneamente para que não ocorresse a formação de grânulos. Adicionou-se muito lentamente 120 cm³ de ácido clorídrico (1:3), agitou-se vigorosamente durante 5 minutos, esmagando-se os grumos. Após o fim da libertação de CO₂, aqueceu-se durante 15 minutos a uma temperatura entre 150 e 200°C e deixou-se sedimentar. Decantou-se o resíduo e filtrou-se sob vácuo para um cadinho já tarado (figura 10a). Lavou-se o resíduo com água quente até eliminação dos cloretos (figura 10b). Secou-se o cadinho com o resíduo a 105°C e pesou-se, repetindo estas operações até obter-se massa constante. De seguida, o resíduo foi separado por peneiração mecânica e o resíduo obtido em cada peneiro foi pesado para se obter a curva granulométrica dos agregados. Os agregados obtidos em cada peneiro foram posteriormente observados à lupa binocular com a finalidade de observar a sua forma, cor, dimensão e natureza [Longuet e Deloye, 1983].



Figura 10 – Ataque com ácido clorídrico: a) Filtração sob vácuo da solução; b) Lavagem do resíduo.

3.6.3 – Ataque com ácido nítrico (1:50)

Tomou-se cerca de 1 grama de amostra moída para um copo de 400 cm³. Adicionou-se 100 cm³ de água destilada fria e agitou-se durante 2 minutos em agitador mecânico. Adicionou-se 40 cm³ de ácido nítrico (1:10) e 60 cm³ de água destilada fria. Agitou-se durante 30 minutos e mediu-se o pH. Se pH >1 adicionava-se mais ácido e agitava-se durante 15 minutos, repetindo-se estas operações até o pH no final da agitação ser \leq 1. O resíduo obtido foi filtrado sob vácuo para um cadinho já tarado. Lavou-se o

resíduo com água destilada fria. Recolheu-se a solução num balão volumétrico de 500 cm³ e aferiu-se com água destilada. O resíduo foi seco a 105°C e pesado, repetindo-se estas operações até obtenção de massa constante.

3.6.4 – Análise química por espectrofotometria de absorção atómica

A espectrofotometria de absorção atómica (EAA) permite determinar a composição química da fracção solúvel, estimar a hidraulicidade das argamassas, bem como determinar os teores de sais solúveis que é um aspecto importante ao nível do diagnóstico das causas de degradação. Utilizou-se a solução resultante do ataque com ácido nítrico e a análise foi efectuada num espectrofotómetro de chama Shimadzu AA-6300 (figura 11). Foram utilizadas lâmpadas de cátodo oco de cada elemento a analisar e chama ar-acetileno. Os elementos analisados foram: cálcio, potássio, sódio e magnésio.



Figura 11 – Espectrofotómetro de chama Shimadzu AA-6300.

3.6.4 – Determinação de sulfatos por gravimetria

Para a determinação de sulfatos na amostra, tomou-se 100 cm³ da solução resultante do ataque com ácido nítrico para um copo de 400 cm³ de forma baixa. Adicionou-se 100 cm³ de água destilada, garantiu-se a acidez adicionando 5 cm³ de ácido clorídrico concentrado e levou-se à ebulição. Adicionou-se lentamente 10 cm³ de cloreto de bário (10%) e deixou-se em ebulição até à redução do volume para 100 cm³. Deixou-se em repouso durante 12h. Filtrou-se por gravidade através de um

papel de filtro sem cinzas, lavou-se o filtrado com água a ferver até ao desaparecimento dos cloretos. O papel de filtro depois de seco a 105°C foi incinerado (figura 12a) tendo-se de seguida calcinado o resíduo a 950°C (figura 12b), deixado arrefecer e pesou-se. As operações de calcinação e pesagem foram repetidas até obtenção de massa constante.



Figura 12 – Determinação de sulfatos por gravimetria: a) Incineração do papel de filtro; b) Cadinhos após terem sido calcinados.

3.6.5 – Determinação de cloretos por potenciometria

Foram preparados padrões com concentrações de 50, 20, 10, 8, 6, 4, 2 ppm em ião cloreto. Estes padrões foram preparados a partir de uma solução de NaCl de concentração conhecida. Após a preparação dos padrões, procedeu-se à leitura do seu potencial, utilizando uma solução estabilizadora dos iões cloreto (CISA) para a construção da curva de calibração.

As medidas de potencial das soluções foram realizadas utilizando-se um eléctrodo de referência de Ag/AgCl de dupla junção e um eléctrodo selectivo de cloretos. Para o traçado da curva de calibração, relacionou-se o potencial obtido com a concentração das amostras padrão.

Foram pipetados 25 cm³ de cada solução para um copo de 100 cm³, adicionou-se uma solução estabilizadora CISA e colocou-se num banho termostatizado a 25°C. Introduziu-se um agitador na solução, colocaram-se os eléctrodos na solução e registou-se o potencial (mV) (figura 13).



Figura 13 – Montagem efectuada para a determinação de cloretos.

3.7 – Absorção de água por capilaridade

O ensaio de absorção de água por capilaridade foi realizado através de um método adaptado para argamassas antigas, desenvolvido no LNEC – Núcleo de Revestimentos e Isolamentos (NRI) [Veiga e Júnior, 2000; Veiga et al, 2004].

Cada provete foi limpo com o auxílio de um pincel, de forma a remover as partículas soltas e a colonização biológica menos aderente. Fez-se a pesagem do provete seco e do cesto de rede metálica com a tela geotêxtil húmida (figura 14a). O cesto de rede metálica com a tela húmida foi colocado num tabuleiro de vidro com água, sobre duas ripas de modo a que a face inferior da tela apenas toque na água. Seguidamente, o provete foi colocado no cesto. A tela não deve descer a mais de 2 mm abaixo do nível da água, para que a altura de imersão do provete em água possa considerar-se desprezável. Esta posição foi mantida durante todo o ensaio (figura 14b).


Figura 14 – Ensaio de absorção de água por capilaridade. a) Pesagem do cesto com a tela geotêxtil e o provete; b) Cesto com o provete dentro da tina com água.

Após ter permanecido nestas condições, o provete foi pesado conjuntamente com o cesto e a tela de 5 em 5 minutos, durante um período de tempo de 40 minutos. De seguida, repetiu-se o mesmo processo de pesagem aos 60, 90, 180, 300, 480 e 1440 minutos. Posteriormente, iniciou-se a secagem, durante a qual se realizaram também pesagens periódicas [Veiga e Júnior, 2000; Veiga et al, 2004].

O ensaio foi realizado numa sala com ambiente condicionado à temperatura de 20 \pm 2 °C e 65 \pm 5 % de humidade relativa.

3.8 – Resistência à compressão

O ensaio de resistência à compressão foi efectuado com um método adaptado para argamassas antigas, desenvolvido no LNEC – NRI, que consiste na aplicação de uma argamassa de confinamento (figura 15a) à argamassa antiga para que a argamassa apresente duas superfícies planas de forma a adaptar-se à máquina universal de força (figura 15b, c). A argamassa de confinamento é constituída por cimento e areia siliciosa na proporção de 1:3 (cimento: areia).

O ensaio foi realizado numa sala com ambiente condicionado, T= 20 ± 2 °C e HR= 65 ± 5 %.



Figura 15 – Ensaio de resistência à compressão. a) Provetes com a argamassa de confinamento aplicada; b) Máquina universal de força ETI HOYTOM HM-S, evidenciando no rectângulo verde o local onde é colocada a peça da imagem (c); c) Peça da máquina universal de força onde se adapta a argamassa.

3.9 – Porosimetria de mercúrio

Os ensaios de porosimetria por mercúrio foram realizados segundo o procedimento de ensaio LERO PE-15, baseado na norma ASTM D4404-84, utilizando os equipamentos FILLING APPARATUS e AUTOSCAN60 da marca QUANTACHROME (figura 16).

As amostras foram submetidas a desgaseificação durante pelo menos 30 minutos à temperatura ambiente e a um vácuo de 10µm de Hg.



Figura 16 – Porosímetro de mercúrio QUANTACHROME FILLING APPARATUS E AUTOSCAN60.

4 – RESULTADOS

4.1 – Observação visual das amostras

Nas Figuras 17 a 19 apresentam-se os registos fotográficos das várias amostras da Sé de Évora antes de serem desagregadas.



Figura 17 – Aspecto das amostras antes de serem desagregadas: a) amostra SEV1; b) amostra SEV2; c) Amostra SEV3; d) Amostra SEV4.

À vista desarmada, a amostra SEV1 (figura 17a) é constituída por uma única camada com cerca de 30 mm de espessura e apresenta uma coloração clara com agregados de cor acinzentada. Observaram-se nódulos de cal de pequenas dimensões. Não se observaram fragmentos cerâmicos. A argamassa apresentava um aspecto compacto e resistente.

A amostra SEV2 (figura 17b), também constituída por uma única camada, é uma argamassa de cor clara com cerca de 20 mm de espessura. Observou-se a existência de nódulos de cal de pequenas dimensões e fragmentos cerâmicos. A argamassa apresentava um aspecto resistente e compacto.

A observação da amostra SEV3 (Figura 18c) à vista desarmada permitiu identificar três camadas:

- Camada de reboco de cor creme, com aspecto pouco resistente, sendo visíveis grãos de agregados de várias dimensões. Esta camada foi designada de interna e referenciada por SEV3-INT, por ser a que se encontra mais próxima da alvenaria;
- Camada de reboco de cerca de 10 mm de espessura com cor mais clara que a camada anterior e com aspecto um pouco mais resistente, sendo visíveis fragmentos cerâmicos de pequena dimensão e colorações rosas localizadas. Esta camada foi designada de intermédia e referenciada por SEV3-IM;
- Camada de reboco de cor castanha escura, com aspecto compacto e resistente. Esta camada com apenas 2 mm de espessura foi designada de externa e referenciada por SEV3-EXT.

A argamassa SEV4 (figura 18d) é uma argamassa constituída por uma única camada de cor castanha clara com uma espessura de cerca de 15 mm. Os agregados apresentam tamanhos e colorações diversas. Observou-se um fragmento cerâmico de grandes dimensões. A argamassa apresentava um aspecto compacto e resistente que se confirmou durante a desagregação.



Figura 18 - Aspecto das amostras antes de desagregadas: a) amostra SEV6; b) amostra SEV7.

A argamassa SEV6 (figura 18a) é constituída por uma única camada de coloração castanha clara, com cerca de 15 mm de espessura. Observaram-se agregados de várias dimensões e cores acinzentadas.

Apresentava nódulos de cal e não se observaram fragmentos cerâmicos. A argamassa apresentava pouca resistência.

A observação à vista desarmada da amostra SEV7 (figura 18b), com cerca de 15 mm de espessura, evidencia a presença de duas camadas distintas:

- Camada de argamassa de reboco de cor castanha clara com agregados brilhantes de pequena dimensão. Foram observados dois nódulos de cal de grandes dimensões. A argamassa apresentava um aspecto pouco resistente, pouco compacto e não se observaram fragmentos cerâmicos;
- Barramento de cor cinzenta com um acabamento muito áspero.

A quantidade de barramento disponível para análise era muito reduzida, razão pelo qual apenas foi analisado ao MEV/EDS.



Figura 19 - Aspecto da argamassa SEV8 antes de ser desagregada.

A observação da amostra SEV8 (figura 19) à vista desarmada permitiu identificar quatro camadas:

- Camada de reboco de cor clara, com cerca de 15 mm de espessura, com aspecto pouco resistente e agregados de dimensão semelhante entre si. Observaram-se fragmentos cerâmicos e nódulos de cal de pequena dimensão. Esta camada foi designada de interna e referenciada por SEV8-INT por ser a mais próxima da alvenaria;
- Camada de reboco de cor castanho-escuro, com aproximadamente 1 mm, bastante resistente e pouco compacta. Esta camada foi designada de camada externa e referenciada por SEV8--EXT);
- 3) Barramento de cor cinzenta;
- 4) Pintura de cor branca (caiação).

Na amostra SEV8 apenas se estudaram as argamassas de reboco SEV8-INT e SEV8-EXT.

No quadro 2, apresenta-se uma descrição sucinta dos principais aspectos observados nas amostras da Sé de Évora.

Amostra	N⁰ Camadas	Identificação	Cor	Espessura (mm)	Tipo de agregados	Presença de materiais pozolânicos	Outros aspectos
SEV1	1	SEV1	Clara	30	Várias dimensões e de cor cinzenta	Presentes	Resistente, compacta, pequenos nódulos de cal
SEV2	1	SEV2	Clara	20	Diversos tamanhos e colorações	Presentes	Resistente, compacta, pequenos nódulos de cal
		SEV3-INT	Creme	10			Pouco resistente
SEV3	3	SEV3-IM	Clara	10	Diversos tamanhos e	Presentes	Resistente
		SEV3-EXT	Castanha escura	2	colorações		Resistente, compacta, nódulos de cal
SEV4	1	SEV4	Castanha clara	15	Diversos tamanhos e colorações	Presentes	Resistente, compacta, nódulos de cal
SEV6	1	SEV6	Castanha clara	15	Diversas dimensões e cores cinzentas	Ausentes	Pouco resistente, nódulos de cal
SEV7	2	SEV7	Castanha clara	15	Agregados de pequena dimensão com brilho	Ausentes	Pouco resistente, nódulos de cal
		SEV7- Barramento	Castanha escura	3	Agregados de grandes dimensões	Ausentes	Acabamento áspero
SEV8	2	SEV8-INT	Castanha clara	15	Dimensões semelhantes e diversas colorações	Presentes	Pouco resistente, nódulos de cal
		SEV8-EXT	Castanha escura	1	Dimensões semelhantes	Presentes	Resistente

Quadro 2 – Descrição dos principais aspectos observados à vista desarmada em cada amostra

4.2 – Difracção de raios X

Nas figuras 20 a 29 apresentam-se os difractogramas obtidos e nos quadros 3 e 4 as composições mineralógicas qualitativas das várias amostras.



Figura 20 – Difractogramas da amostra SEV1 (Fracção global – azul; Fracção fina com suporte de silício – vermelho) Notação utilizada: Q – Quartzo, C – Calcite, F – Feldspatos, M – Mica (moscovite), Af – Anfíbolas, Z – Mineral zeolítico ou Carboaluminatos de cálcio hidratado, Hy – Hidromagnesite, Mg – Magnesite, D – Dolomite.



Figura 21 – Difractogramas da amostra SEV2 (Fracção global – azul; Fracção fina – vermelho) Notação utilizada: Q – Quartzo, C – Calcite, F – Feldspatos, M – Mica (moscovite), Af – Anfíbolas, Z – Mineral zeolítico, O – Olivina, Mu – Mulite, Hy – Hidromagnesite, Ha – Halite, Mg – Magnesite, D – Dolomite, A – Aragonite.



Figura 22 – Difractogramas da amostra SEV3-INT (Fracção global – azul; Fracção fina em suporte de silício – vermelho) Notação utilizada: Q – Quartzo, C – Calcite, F – Feldspatos, M – Mica (moscovite), Af – Anfíbolas, CI – Clorite, Mg – Magnesite.



Figura 23 – Difractogramas da amostra SEV3–IM (Fracção global – azul) Notação utilizada: Q – Quartzo, C – Calcite, F – Feldspatos, M – Mica (moscovite), Af – Anfíbolas, CI – Clorite, Mg – Magnesite.



Figura 24 – Difractogramas da amostra SEV3–EXT Notação utilizada: Q – Quartzo, C – Calcite, F – Feldspatos, M – Mica (moscovite), Af – Anfíbolas, CI - Clorite, Mg – Magnesite.



Figura 25 – Difractogramas da amostra SEV4 (Fracção global – azul; Fracção fina com suporte de silício – vermelho) Notação utilizada: Q – Quartzo, C – Calcite, F – Feldspatos, M – Mica (moscovite), Af – Anfíbolas, CI – Clorite, Z – Mineral zeolítico, Ha – Halite, Mg – Magnesite, D – Dolomite, K – Caulinite, A – Aragonite.



Figura 26 – Difractogramas da amostra SEV6 (Fracção global – azul; Fracção fina – vermelho). Notação utilizada: Q – Quartzo, C – Calcite, F – Feldspatos, M – Mica (moscovite), CI – Clorite, A – Aragonite.



Figura 27 – Difractogramas da amostra SEV7 (Fracção global – azul; Fracção fina em suporte de silício – vermelho). Notação utilizada: Q – Quartzo, C – Calcite, F – Feldspatos, M – Mica (moscovite), CI – Clorite, A – Aragonite.



Figura 28 – Difractogramas da amostra SEV8–INT (Fracção global – azul; Fracção fina – vermelho) Notação utilizada: Q – Quartzo, C – Calcite, F – Feldspatos, M – Mica (moscovite), Af – Anfíbolas, Z - Mineral zeolítico, Ha – Halite, Hy – Hidromagnesite, Mg – Magnesite, D – Dolomite, G – Gesso.



Figura 29 – Difractogramas da amostra SEV8–EXT (Fracção global – azul; Fracção fina em suporte de silício – vermelho) Notação utilizada: Q – Quartzo, C – Calcite, F – Feldspatos, M – Mica (moscovite), Af – Anfíbolas, CI – Clorite, G – Gesso, B – Brucite, Ha – Halite, Hy – Hidromagnesite, Mg – Magnesite, D – Dolomite.

Compostos	SEV1		SEV(2		SEVA		SEV8			
cristalinos	35	V 1	35	C.IN		3274		NT	C.E	ХТ
identificados	Fracção Global	Fracção Fina								
Quartzo.4	+++	+	+++	+	+++	+/++	+++	+	+++	+
Feldspatos. ⁵	+/++	vtg	++	vtg	++	+	++	+	++	vtg/+
Mica. ⁶ (moscovite)	+	vtg	+	vtg/+	+/++	+	+	+	+	vtg/+
Clorite.7	-	-	-	-	+	?	-	-	vtg	-
Anfíbolas. ⁸	vtg/+	-	vtg	vtg	vtg/+	vtg	vtg/+	vtg/+	vtg/+	vtg
Mineral zeolítico.9	vtg	vtg	vtg	vtg/+	vtg	vtg/+	-	-	-	-
Halite.10	-	-	vtg	+	?	vtg/+	vtg	+	-	-
Caulinite.11	-	-	-	-	?/vtg	?/vtg	-	-	?	-
Calcite.12	++	+++	+/++	+++	++	+++	+/++	+++	+/++	+++
Magnesite.13	vtg	-	vtg	vtg	+	+/++	vtg	+	vtg	+
Dolomite.14	?/vtg	?/vtg	vtg	vtg	vtg	vtg	vtg	vtg	vtg	vtg
Hidro- magnesite. ¹⁵	+	+/++	vtg	vtg	-	-	vtg	vtg/+	+	+
Aragonite. ¹⁶	-	-	vtg/+	+/++	-	-	-	-	-	-
Olivina.17	-	•	?/vtg	?/vtg	-	•	-	-	-	-
Mulite.18	-	-	-	?/vtg	-	-	-	-	-	-
Gesso. ¹⁹	-	-	-	-	-	-	vtg	vtg	vtg	vtg
Brucite.20	-	-	-	-	-	-	-	-	vtg	-/?

Quadro 3 - Composição mineralógica qualitativa das argamassas

Notação utilizada em DRX:

++++ - proporção muito elevada (composto predominante)

+++ - proporção elevada

++ - proporção média

+ - existe em fraca proporção

vestígios

vtg

?

- dúvidas na presença

não detectado

⁵ Aluminosilicatos de sódio/potássio/cálcio – albite – NaAlSi₃O₈; microclina – KalSi₃O₈; anortite – CaAl₂Si₂O₈

⁶ Mica: Moscovite – KAl₂Si₃AlO₁₀(OH)₂; Biotite – K(Mg,Fe)₃AlSi₃O₁₀(OH,F)

⁷ (Mg,Fe,Al)₆(Si,Al)₄O₁₀(OH)₈

⁸ NaCa₂(Mg,Fe)₄Al₃Si₆O₂₂(OH,F)₂

- ⁹ (fórmula geral) (Na₂,K₂,Ca, Ba)[(Al,Si)O₂]_n xH₂O
- ¹⁰ Cloreto de sódio NaCl
- 11 Al₂Si₂O₅(OH)₄
- ¹² Carbonato de cálcio CaCO₃
- ¹³ Carbonato de magnésio MgCO₃
- ¹⁴ Carbonato duplo de cálcio e de magnésio CaMg(CO₃)₂
- ¹⁵ 4MgCO₃ ·Mg(OH)₂ ·4H₂O
- ¹⁶ Carbonato de cálcio CaCO₃
- ¹⁷ (Mg,Fe)₂[SiO₄]
- ¹⁸ 3Al₂O₃ 2SiO₂
- ¹⁹ Sulfato de cálcio dihidratado CaSO₄·2H₂O
- ²⁰ Brucite Mg(OH)₂

⁴ Óxido de silício ou sílica – SiO₂

Compostos		SE	EV3		SEVA		SEV7		
cristalinos	INT		IM EXT		30	6276		ULV/	
identificados	Fracção Global	Fracção Fina	Fracção Global	Fracção Global	Fracção Global	Fracção Fina	Fracção Global	Fracção Fina	
Quartzo	+++	+	+++	+++	+++	+	+++	+	
Feldspatos	++	vtg/+	++	++	++	vtg	+/++	+	
Mica (moscovite)	+/++	vtg	+/++	+/++	+/++	+	+++	+	
Clorite	vtg/?	?	?/vtg	?/vtg	vtg	vtg/?	+	?	
Anfíbolas	vtg/+	?	vtg/+	vtg/+	-	-	-	-	
Caulinite	-	-	-	-	-	-	-	-	
Calcite	++	+++	++	++	++	++/+++	+	++	
Magnesite	+	++	+	+	-	-	-	-	
Aragonite	-	-	-	-	-	vtg/+	-	vtg/+	

Quadro 4 - Composição mineralógica qualitativa das argamassas

Notação utilizada em DRX:

++++ - proporção muito elevada (composto predominante)

+++ - proporção elevada

++ - proporção média

+ - existe em fraca proporção

- vestígios	
بريعا والإسلام	

vtg ?

dúvidas na presença

não detectado

Da análise dos resultados obtidos concluiu-se que as argamassas são constituídas essencialmente por carbonatos (calcite, aragonite, dolomite, hidromagnesite, magnesite) e agregados do tipo silicioso. A presença dos sais solúveis, halite e gesso, é indicadora da ocorrência de fenómenos de degradação química das argamassas.

A natureza do ligante é a principal característica que diferencia as várias amostras de argamassa. As amostras SEV6 e SEV7 são de cal calcítica, enquanto que as restantes aparentam ser de natureza dolomítica.

4.3 – Análise termogravimétrica

Nas Figuras 30 a 39 apresentam-se os termogramas obtidos para as várias amostras.

Todas as amostras apresentam termogramas típicos de argamassas aéreas do tipo dolomíticas, com excepção das amostras SEV6 e SEV7 que apresentam curvas termogravimétricas típicas de

argamassas aéreas do tipo calcítica com perdas de massa acentuadas entre 500 e 900°C, atribuídas à descarbonatação do carbonato de cálcio [Moropoulou et al, 1995; Santos Silva et al, 2005].



Figura 30 – Curvas ATG/DTG da amostra SEV1.



Figura 31 – Curvas ATG/DTG da amostra SEV2.



Figura 32 – Curvas ATG/DTG da amostra SEV3 – INT.



Figura 33 - Curvas ATG/DTG da amostra SEV3 - IM.



Figura 34 – Curvas ATG/DTG da amostra SEV3 – EXT.



Figura 35 - Curvas ATG/DTG da amostra SEV4.



Figura 36 – Curvas ATG/DTG da amostra SEV6.



Figura 37 – Curvas ATG/DTG da amostra SEV7.



Figura 38 – Curvas ATG/DTG da amostra SEV8 – INT.



Figura 39 - Curvas ATG/DTG da amostra SEV8 - EXT.

Em algumas amostras, nomeadamente SEV1, SEV2 e SEV8, identificou-se a presença de hidromagnesite. A decomposição da hidromagnesite inclui a perda de moléculas de água e pode ser traduzida pelas seguintes equações [Bruni et al, 1998]:

$$\begin{array}{ll} 4 \text{MgCO}_3(\textbf{s}) \cdot \text{Mg(OH)}_2(\textbf{s}) \cdot 4 \text{H}_2 O(\textbf{I}) \rightarrow 4 \text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg(OH)}_2(\textbf{s}) + 4 \text{H}_2 O(\textbf{I}) & [\text{Equação 1}] \\ \\ 4 \text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg(OH)}_2(\textbf{s}) \rightarrow 4 \text{MgCO}_3(\textbf{s}) + \text{MgO(s)} + \text{H}_2 O(\textbf{I}) & [\text{Equação 2}] \\ \\ \text{MgCO}_3(\textbf{s}) \rightarrow \text{MgO(s)} + \text{CO}_2(\textbf{g}) & [\text{Equação 3}] \end{array}$$

As perdas de massa correspondentes às moléculas de água de hidratação, traduzidas pelas equações 1 e 2 ocorrem, respectivamente, às temperaturas aproximadas de 230°C e 380°C. A reacção traduzida pela equação 3 corresponde à decomposição térmica da magnesite formada no processo e que ocorre no intervalo de temperaturas entre 340 e 550°C.

A amostra SEV3 apresenta, para além do pico correspondente à decomposição dos carbonatos calcíticos (que é comum a todas as argamassas), apenas o pico correspondente à decomposição da magnesite (equação 3) com uma perda de massa acentuada entre 340 e 550°C.

As amostras SEV2 e SEV4 apresentavam, para além dos compostos já mencionados, a dolomite na sua composição. A dolomite decompõe-se de acordo com as equações 4 e 5:

Nos Quadros de 5 a 8 apresentam-se as perdas de massa correspondentes a várias gamas de temperatura, que foram obtidas tendo em consideração a composição mineralógica de cada amostra e os inícios e fim de perdas definidas a partir das curvas DTG.

Gamas de temperatura (°C)							
Amostras	20→200	200-+340	340→470	425→550	550→900	900→1000	20→1000
				470→650	650 → 900		
SEV2	1,78	1,94	3,50	4,13	11,27	0,79	23,40
				470→580	580→900		
SEV1	1,46	1,98	3,75	3,26	12,34	0,07	22,93

Quadro 5 – Perdas de massa (em %) das amostras de argamassa

Quadio 0 - 1 eluas de illassa (elli 70) das alhositas de algalilassa
--

Gamas de temperatura (°C)							
Am	ostras	20→240	240→340	340→550	550→900	900→1000	20→1000
	INT	1,55	0,67	7,50	7,79	0,17	17,68
SEV3	IM	1,46	0,96	7,70	10,15	0,19	20,46
	EXT	1,54	0,95	5,77	7,51	0,13	15,90

Gamas de temperatura (°C)						
Amostras	20→240	240→500	500→900	900→1000	20→1000	
SEV6	0,60	1,04	8,54	0,05	10,22	
SEV7	0,72	1,28	7,51	0,06	9,58	

Quadro 7 - Perdas de massa (em %) das amostras de argamassa

	Quadro 8 – Perdas de massa (em %) das amostras de argamassa								
Gamas de temperatura (°C)									
Am	ostras	20→200	200→340	340→425	425→550	550→650	650→900	900→1000	20→1000
	EXT	1,76	2,75	5,52	3,75	1,20	5,74	0,36	21,08
SEV8	INT	1,23	1,21	340→415 1,72	415→550 4,06	550→650 1,63	5,46	0,50	15,81
S	EV4	1,98	200→300 0,90	300→415 2,22	415→550 5,12		550→900 7,24	0,55	17.89

A partir da perda de descarbonatação do carbonato de cálcio e tendo em consideração a equação 5 é possível determinar a percentagem deste composto na amostra (quadro 9). Podem calcular-se ainda os teores de magnesite, dolomite e hidromagnesite nas amostras de acordo com as equações 1 a 4.

Quadro 9 – Teores (em % mássica) de calcite, magnesite, hidromagnesite e dolomite a partir da ATG

Amos	stras	CaCO₃	MgCO₃	Hidromagnesite	Dolomite
SE	/1	28	6	10	-
SE	/2	26	7	-	18
	INT	18	14	-	-
SEV3	IM	23	15	-	-
	EXT	17	11	-	-
SE	/4	13	10	5	7
SE	/6	19	-	-	-
SE	/7	17	-	-	-
	INT	12	8	9	7
SEV0	EXT	13	7	29	5

4.4 – Resíduo Insolúvel e Granulometria

A determinação do resíduo insolúvel foi efectuada em duas condições diferentes:

- Ataque da amostra desagregada com ácido clorídrico (HCI) 1:3
- Ataque da amostra moída (<106 µm) com ácido nítrico (HNO₃) 1:50

O ataque com HCl foi efectuado com o intuito de realizar a separação granulométrica dos agregados presentes (R.I.) e elaborar as respectivas curvas granulométricas, bem como observar o tipo de minerais em cada fracção. O ataque com HNO₃ sobre uma fracção moída de amostra permitiu determinar com maior rigor o teor de resíduo insolúvel (agregado) presente na amostra. Este ataque tem a vantagem de permitir separar toda a fracção de ligante da areia.

No quadro 10 apresentam-se os valores de resíduo insolúvel (em % mássica) obtidos a partir dos ataques com HNO₃ e com HCI.

Amostras		R.I. (HNO₃)	R.I. (HCI)
SEV1		51,63	50,80
SEV2		59,84	60,66
	C.INT	63,27	65,91
SEV3	C.IM	58,66	64,75
	C.EXT	66,51	65,11
SE	V4	62,69	63,48
SE	V6	80,25	82,65
SEV7		78,25	68,67
SEV/8	C.INT	65,93	49,19
SEVO	C.EXT	59,23	53,39

Quadro 10 – Valores de resíduo insolúvel (em % mássica) obtidos a partir dos dois tipos de ataque

Nas Figuras 40 a 49 apresentam-se as análises granulométricas de cada uma das amostras e a respectiva curva granulométrica.

Fracções (mm)	% material retido	% material que passa
> 5,000	0.00	100
5,000 – 2,500	5.39	94.61
2,500 – 1,250	9.18	85.43
1,250 – 0,630	28.94	56.49
0,630 – 0,315	34.13	22.36
0,315 – 0,160	13.37	8.98
0,160 – 0,075	6.19	2.79
< 0,075	2.79	0.00



Figura 40 – Análise granulométrica da areia (R.I.) da amostra SEV1 e respectiva curva granulométrica.

Fracções (mm)	% material retido	% material que passa
> 5,000	0.00	100
5,000 – 2,500	2.75	97.25
2,500 – 1,250	6.966	90.29
1,250 – 0,630	25.24	65.05
0,630 – 0,315	35.44	29.61
0,315 – 0,160	18.93	10.68
0,160 - 0,075	7.61	3.07
< 0,075	3.07	0.00



Figura 41 – Análise granulométrica da areia (R.I.) da amostra SEV2 e respectiva curva granulométrica.

Fracções (mm)	% material retido	% material que passa
> 5,000	0.00	100
5,000 – 2,500	5.36	94.64
2,500 – 1,250	8.42	86.22
1,250 – 0,630	29.40	53.82
0,630 – 0,315	35.83	20.98
0,315 – 0,160	14.40	6.58
0,160 – 0,075	4.59	1.99
< 0,075	1.99	0.00



Figura 42 – Análise granulométrica da areia (R.I.) da amostra SEV3-INT e respectiva curva granulométrica

Fracções (mm)	% material retido	% material que
		400
> 5,000	0.00	100
5,000 – 2,500	2.79	97.21
2,500 – 1,250	8.20	89.01
1,250 – 0,630	31.73	57.28
0,630 – 0,315	37.00	20.28
0,315 – 0,160	14.24	6.04
0,160 – 0,075	4.64	1.39
< 0,075	1.39	0.00



Figura 43 – Análise granulométrica da areia (R.I.) da amostra SEV3-IM e respectiva curva granulométrica.

.

	% material	% material que
Fracções (mm)	retido	passa
> 5,000	0.00	100
5,000 – 2,500	0.00	100
2,500 – 1,250	1.80	98.2
1,250 – 0,630	21.2	77.00
0,630 – 0,315	47.22	29.78
0,315 – 0,160	23.46	6.32
0,160 – 0,075	4.96	1.35
< 0,075	1.35	0.00



Figura 44 – Análise granulométrica da areia (R.I.) da amostra SEV3-EXT e respectiva curva granulométrica.

Fracções (mm)	% material retido	% material que passa
> 5,000	0.00	100
5,000 – 2,500	9.77	90.23
2,500 – 1,250	13.18	77.05
1,250 – 0,630	22.17	54.88
0,630 – 0,315	26.20	28.68
0,315 – 0,160	15.97	12.71
0,160 – 0,075	8.53	4.19
< 0.075	4.19	0.00



Figura 45 – Análise granulométrica da areia (R.I.) da amostra SEV4 e respectiva curva granulométrica.

Fracções (mm)	% material	% material que
Tracções (mm)	retido	passa
> 5,000	0.00	100
5,000 – 2,500	25.27	74.73
2,500 – 1,250	27.10	47.63
1,250 – 0,630	20.29	27.34
0,630 – 0,315	13.12	14.22
0,315 – 0,160	7.53	6.69
0,160 - 0,075	4.50	2.19
< 0,075	2.19	0.00



Figura 46 – Análise granulométrica da areia (R.I.) da amostra SEV6 e respectiva curva granulométrica.

Fracções (mm)	% material retido	% material que passa
> 5,000	11.04	88.96
5,000 – 2,500	16.75	72.21
2,500 – 1,250	22.72	49.49
1,250 – 0,630	20.18	29.31
0,630 – 0,315	14.47	14.89
0,315 – 0,160	7.74	7.11
0,160 - 0,075	4.95	2.16
< 0,075	2.16	0.00



Figura 47 – Análise granulométrica da areia (R.I.) da amostra SEV7 e respectiva curva granulométrica.

Fracções (mm)	% material retido	% material que passa
> 5,000	0.00	100
5,000 – 2,500	0.00	100
2,500 – 1,250	13.32	86.68
1,250 – 0,630	36.10	50.58
0,630 – 0,315	27.99	22.59
0,315 – 0,160	11.39	11.20
0,160 – 0,075	7.92	3.28
< 0,075	3.28	0.00



Figura 48 – Análise granulométrica da areia (R.I.) da amostra SEV8-INT e respectiva curva granulométrica.

Fracções (mm)	% material retido	% material que passa
> 5,000	0.00	100
5,000 – 2,500	0.00	100
2,500 – 1,250	16.00	84.00
1,250 – 0,630	36.29	47.71
0,630 – 0,315	26.86	20.86
0,315 – 0,160	11.57	9.29
0,160 – 0,075	6.86	2.43
< 0,075	2.43	0.00



Figura 49 – Análise granulométrica da areia (R.I.) da amostra SEV8-EXT e respectiva curva granulométrica.

Na Figura 50 apresentam-se as curvas granulométricas obtidas para as várias amostras.



Fracção granulométrica (mm)

Figura 50 – Distribuição granulométrica das várias amostras.

A análise granulométrica revelou que a maioria das amostras apresenta uma dimensão de agregado entre 0,315 e 1,25 mm. As amostras SEV6 e SEV7 distinguem-se das restantes por apresentarem agregados mais grosseiros (> 1,25 mm). A distribuição granulométrica das camadas das amostras SEV3 e SEV8 são muito semelhantes entre camadas.

Na figura 51 mostram-se os aspectos gerais dos agregados correspondentes à fracção de 0,630 mm para cada amostra e nas figuras 52 a 57 podem observar-se alguns aspectos particulares dos agregados observados à lupa binocular das várias amostras.



Figura 51 – Aspectos gerais das fracções de 0,630 mm à mesma ampliação: a) amostra SEV1; b) Amostra SEV2; c) Amostra SEV3 – INT; d) Amostra SEV3 – IM; e) Amostra SEV3 – EXT; f) Amostra SEV4; g) Amostra SEV6; h) Amostra SEV7;i) Amostra SEV8 - INT; j) Amostra SEV8 – EXT.



Figura 52 – Variedades de quartzo observadas à lupa binocular: a) Quartzo leitoso observado na amostra SEV7; b) Quartzo hialino observado na amostra SEV7; c) Quartzo rosa observado na amostra SEV8; d) Quartzo fumado observado na amostra SEV3-INT; e) Intercrescimentos de várias fases de quartzo, hialino e rosa, leitoso e verde observados na amostra SEV3-IM; f) Grãos poliminerálicos de quartzo com mica observados na amostra SEV6.



Figura 53 – Micas: a) Biotite na amostra SEV2; b) Moscovite na amostra SEV7.



Figura 54 – Minerais observados à lupa binocular: a) Feldspato observado na amostra SEV2; b) Grão de turmalina observado na amostra SEV3-IM; c) Grão de anfíbola observado na amostra SEV3-IM; d) Agregado de minerais de argila observado na amostra SEV3-IM.



Figura 55 – a) Quartzitos na amostra SEV8-INT; b) Minerais máficos na amostra SEV3-IM.



Figura 56 – Fragmentos cerâmicos: a) amostra SEV8-INT; b) amostra SEV8-EXT.



Figura 57 – Microgranodiorito observado na amostra SEV3-INT.

No quadro 11 apresenta-se uma breve descrição da composição mineralógica dos agregados das diferentes amostras por observação à lupa binocular.

Amo	Amostras Mineral Outros minerais		Mineral dominante Outros minerais		Forma dos grãos
S	EV1	•	Biotite, quartzito		Subanguloso
SEV2			Feldspatos, minerais máficos (anfíbolas e/ou piroxenas), biotite		
	INT		Granodiorito, minerais máficos, biotite, turmalina		
SEV3	ІМ		Biotite, turmalina, minerais máficos, minerais de argila	Presentes	
	EXT		Biotite, turmalina, minerais de argila		
SEV4		Quartzo	Minerais de argila, biotite, minerais máficos		Angulosos e
SI	EV6		Grãos poliminerálicos de quartzo com mica, biotite, minerais máficos		subangulosos
SEV7		Grãos poliminerálicos de quartzo com mica, biotite, moscovite	Ausentes		
SEV8	INT		Rochas granitóides de grão fino, biotite alterada e não alterada, minerais máficos	Presentes	
	EXT		Biotite, quartzito, minerais máficos		

Quadro 11 – E	Descricão m	ineralógica d	dos agregado	s por observ	acão à lupa	a binocular

A observação dos agregados à lupa binocular conjuntamente com a análise por difracção de raios X permitiu verificar a utilização em todas as argamassas de agregados com uma composição mineralógica uniforme e correlacionável com a geologia local, designadamente com as rochas granitóides do maciço cristalino de Évora. Foi ainda possível verificar a presença de materiais cerâmicos e de nódulos de cal.

4.5 – Análise Química

No quadro 12 apresentam-se os resultados obtidos por EAA que traduzem os teores de cada elemento, expressos na forma de óxidos, na fracção solúvel da argamassa. Incluem-se também os valores correspondentes ao teor de ião cloreto, determinado por potenciometria, e ao ião sulfato determinado por gravimetria (expresso em SO₃). No Anexo I apresentam-se as curvas de calibração obtidas para os elementos determinados por EAA e para o ião cloreto determinado por potenciometria.

Amos	stras	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	Cŀ	SO ₃
SE	V1	15,47 ± 1,17	0,09 ± 0,02	0,05 ± 0,03	8,34 ± 0,06	0,48 ± 0,60	0,12 ±0,01
SE	V2	15,78 ± 0,93	3,08 ± 1,05	2,36 ± 0,29	5,45 ± 0,26	$0,85 \pm 0,05$	0,12 ± 0,05
	INT	10,41 ± 0,61	1,87 ± 0,01	$0,68 \pm 0,00$	6,94 ± 0,11	0,18 ± 0,00	$0,10 \pm 0,02$
SEV3	IM	11,51 ± 0,91	1,79 ± 0,03	$0,88 \pm 0,04$	$6,98 \pm 0,20$	$0,23 \pm 0,00$	0,10± 0,02
	EXT	10,30 ± 0,63	0,97 ± 0,13	0,59 ± 0,01	6,18 ± 0,22	0,16 ± 0,02	$0,10 \pm 0,02$
SE	V4	9,14 ± 0,60	0,90 ± 0,12	0,51 ± 0,02	$7,08 \pm 0,03$	0,62 ± 0,01	$0,28 \pm 0,06$
SE	V6	8,86 ± 0,33	0,07 ± 0,01	$0,34 \pm 0,00$	$1,39 \pm 0,00$	$0,06 \pm 0,00$	0,18 ± 0,04
SE	V7	8,75 ± 0,39	0,12 ± 0,01	$0,45 \pm 0,00$	1,79 ± 0,01	$0,06 \pm 0,00$	0,15 ± 0,05
	INT	8,46 ± 0,09	0,46 ± 0,24	0,37 ± 0,01	5,69 ± 0,25	0,53 ± 0,01	0,23 ± 0,02
JEVO	EXT	9,46 ± 0,27	0,60 ± 0,01	0,35 ± 0,01	9,64 ± 0,03	0,49 ± 0,01	0,38 ± 0,01

Quadro 12 - Composição química (em % mássica) da fracção solúvel das várias amostras

Na Sé de Évora embora os teores em ião cloreto sejam inferiores aos obtidos noutros estudos para ambientes salinos [Alessandrini et al, 1991; Sabbioni et al, 2002] revelam tratar-se de um ambiente com alguma salinidade. Este facto pode ser devido ao fenómeno diário de progressão do aerossol marinho em direcção ao continente que ocorre numa distância superior a 60 km ou à adição de sal durante a manufactura da argamassa com o objectivo de acelerar a carbonatação da argamassa.

As amostras, SEV1, SEV2, SEV3, SEV4 e SEV8 apresentam teores de MgO mais elevados do que os apresentados pelas amostras SEV6 e SEV7, o que está de acordo com a detecção por DRX nessas amostras de carbonatos de magnésio.

Com base no valor de CaO obtido por EAA pode calcular-se o teor de CaCO₃ de acordo com a equação 5. Assim, e com o objectivo de confirmar o teor de CaCO₃ obtido por ATG, e também confirmar a validade da análise por EAA, apresenta-se no quadro 13 os resultados de CaCO₃ obtidos pelas duas técnicas.

Amostras		Teor de CaCO ₃ obtido por	
		ATG	EAA
SEV1		28	28
SEV2		26	28
SEV3	INT	18	19
	IM	23	21
	EXT	17	18
SEV4		13	16
SEV6		19	16
SEV7		17	16
SEV8	INT	12	15
	EXT	13	17

Quadro 13 – Teores de CaCO₃ (em %) das várias amostras obtidos por ATG e EAA.

De um modo geral, os valores são muito próximos mostrando a validade da determinação dos teores de carbonato de cálcio das argamassas por EAA, sendo as pequenas diferenças observadas devidas possivelmente, e tal como se disse anteriormente, à heterogeneidade das amostras e a pressupostos inerentes aos cálculos.

4.6 – Caracterização microestrutural

4.6.1 – Microscopia Óptica

4.6.1.1 - Observação de superfícies polidas

A amostra SEV1 apresentava um ligante de coloração castanha. A amostra era heterogénea, com agregados variados quanto à cor, natureza e tamanho. Observaram-se fragmentos cerâmicos (figura 59c) e nódulos de cal de dimensão considerável (figura 58a).



Figura 58 – a) Aspecto geral da amostra SEV1, evidenciando a presença de um nódulo de cal (indicado pela seta); b) Aspecto geral da amostra a uma ampliação de 7,5x; c) Pormenor da imagem (b) a uma ampliação de 30x, no qual se observa um fragmento de tijolo (indicado pela seta).

Da observação da amostra SEV2 pode concluir-se que a argamassa apresenta agregados variados em dimensão e coloração. O ligante apresentava uma tonalidade castanha clara. Na figura 59 é possível observar o aspecto do ligante, os diferentes tipos de agregados presentes, alguns nódulos de cal e fragmentos cerâmicos.



Figura 59 – Aspecto geral da amostra SEV2: a) ampliação de 7,5x; b) ampliação de 40x.

Na amostra SEV4 (figura 60), assim como na amostra SEV1 observou-se um ligante de coloração castanha, característico da cal parda (cal dolomítica), sendo consentâneo com os resultados de DRX que indicavam a presença de compostos de magnésio. A amostra apresenta agregados de diversas colorações, tamanhos e natureza. Foram observados fragmentos cerâmicos de tamanho médio e nódulos de cal de pequena dimensão.



Figura 60 – a) Aspecto geral da amostra SEV4: a) ampliação de 7,5x; b) ampliação de 30x.

A coloração clara da argamassa SEV6 (figura 61) foi alterada durante a impregnação tornando-se mais escura. Foram observados agregados de várias dimensões, pequenos nódulos de cal e fragmentos cerâmicos de pequena dimensão.



Figura 61 – Aspecto geral da amostra SEV6: a) ampliação de 7,5x; b) ampliação de 30x.

A observação à lupa binocular da amostra SEV7 (figura 62) permite verificar a coloração castanha da argamassa e um nódulo de cal de grandes dimensões. Observam-se agregados de vários tamanhos, pouco coloridos e não foi observada a existência de fragmentos cerâmicos.



Figura 62 – a) Aspecto da amostra SEV7 a uma ampliação de 7,5x evidenciando um nódulo de cal de grandes dimensões; Aspecto geral da argamassa: b) ampliação de 30x.

Na amostra SEV8 (figura 63), assim como na amostra SEV1 e SEV4 observou-se um ligante de coloração castanha. A amostra apresenta agregados de diversos tamanhos e colorações. Foram ainda observados fragmentos cerâmicos e nódulos de cal de pequenas dimensões.



Figura 63 – Aspecto geral da amostra SEV8: a) ampliação de 7,5x; b) ampliação de 30x evidenciando parte da argamassa da camada externa de coloração castanha escura.

4.6.1.2 – Observação das lâminas delgadas

Só foi possível preparar lâminas delgadas para as amostras: SEV1, SEV2 e SEV4.

Na amostra SEV1 (figura 64) o ligante é dominado por uma fase carbonatada, mas os calcossilicatos são mais abundantes em relação aos da amostra SEV4. São também visíveis fases de sílica microcristalina. Quanto aos agregados: os mais abundantes são resultantes da desagregação de um granodiorito. Os dois aspectos mais interessantes desta amostra são a abundância de calcossilicatos que se dispõem na matriz, nas interfaces agregado-ligante e nas fracturas dos primeiros e a presença de quantidades apreciáveis de piroxena ou olivina. Este aspecto é importante porque reduz as possibilidades de proveniência do material e sobretudo porque demonstra que o transporte é mínimo, visto que a olivina é o silicato mais susceptível à meteorização.

As lâminas delgadas da amostra SEV2 são muito semelhantes às da amostra SEV1, nomeadamente nos aspectos mais notáveis: presença de olivina, contributo dos óxidos de ferro, inicialmente integrados nos fragmentos cerâmicos e que se dispõem nas fracturas dos agregados e nas interfaces destes com o ligante.

As observações ao microscópio petrográfico permitiram identificar a presença de olivina (figura 64c); nas amostras SEV1 e SEV2. Considerando que este mineral é muito alterável, não suportando transporte, é possível relacionar os agregados com a sua única fonte local - os granodioritos da pedreira do Alto de S. Bento. Detectou-se ainda a formação de calcossilicatos no ligante, consequência

das reacções pozolânicas entre este e os materiais cerâmicos. Estes minerais podem explicar, em parte, as boas propriedades mecânicas destas argamassas [Adriano et al, 2005].



A observação das lâminas delgadas da amostra SEV4 (figura 65) indica tratar-se de uma argamassa com ligante carbonatado. São visíveis também grandes clastos de cal não dissolvida; raros clastos de material xistento; algumas anfíbolas verdes; fragmentos de tijolo que parecem ter reagido e perdido (parcialmente) a sua cor vermelha intensa; aglomerados de cristais de epídoto; litoclasto de granodiorito com dois grãos de turmalina; litoclasto de quartzito (ou de um veio de quartzo).

Os clastos dominantes na amostra SEV4 são de um granodiorito/granito, a plagioclase parece ser dominante relativamente ao feldspato potássico ou aos minerais resultantes da desagregação da rocha: quartzo, feldspato (incluindo plagioclase), biotite e moscovite. Quer a composição mineralógica quer o pouco arredondamento dos clastos sugerem que o transporte é pequeno. Apesar de menos
abundantes, são também observáveis: nódulos de cal não absorvidos pela argamassa, fragmentos de tijolo, constituídos essencialmente por calcossilicatos que ligam clastos de quartzo, raros grãos de moscovite. Observaram-se também duas variedades de anfíbolas: horneblenda.²¹ e uma anfíbola verde e fibrosa e um aglomerado de cristais de epídoto.²².



Figura 65 – Observações da amostra SEV4: a) Calcossilicatos envolvendo as fracturas de litoclastos (12x) em luz paralela; b) Clasto de aglomerado de cristais de epídoto (30x) em nicóis cruzados.

4.6.2 – Microscopia electrónica de varrimento

Nas figuras 66 a 69 apresentam-se os aspectos microestruturais da pasta carbonatada das várias amostras e os respectivos espectros EDS.

A amostra SEV1 apresenta inúmeras colonizações biológicas (figura 70a) nos poros e também na pasta. Nesta amostra, tal como nas amostras SEV2, SEV3, SEV7 e SEV8-INT, foram observadas zonas (poros e superfícies) cobertas de cristais de brucite (figura 75).

A amostra SEV2 é bastante peculiar pois é muito rica em materiais de diferentes naturezas incluindo agregados, produtos de alteração, aditivos e materiais orgânicos. Observaram-se, feldspatos bastante degradados (figura 72a), cristais de aragonite (figura 74a) e zonas guarnecidas de halite (figura 76a). A presença de halite, anteriormente detectada por difracção de raios X e indirectamente por análise química (teor em iões cloreto), foi também observada noutras amostras, nomeadamente, SEV3-INT,

²¹ Ca₂(Mg,Fe)₃Al₂Si₆Al₂O₂₂(OH)₂

²² Ca₂(Fe³⁺,Al)Al₂O OH Si₂O₇ SiO₄

SEV4,SEV8-INTe SEV8-EXT. As colonizações biológicas da amostra SEV2 (figura 70) apresentam uma morfologia diferente das colonizações da amostra SEV1.

As análises efectuadas às três camadas que compõem a amostra SEV3 mostraram que se tratam de argamassas muito semelhantes. A amostra SEV3 apresenta um aspecto grosseiro, conferido pelo tamanho dos agregados. Nas três camadas foram observados aglomerados de cristais de brucite na pasta (figura 75) e no interior de poros, agregados bastante degradados, nomeadamente, feldspato (Figura 72b) quartzo (figura 72c) e mica (figura 73). Na camada interna observou-se uma zona com cristais de halite (figura 76), mineral não detectado por análise difractométrica, e na camada intermédia observaram-se colonizações biológicas nos poros e no seio da pasta.

A amostra SEV4 apresenta um aspecto grosseiro devido à grande dimensão dos agregados, sendo bastante diferente das amostras descritas anteriormente. Nesta amostra foram observadas micas bastante alteradas e a presença de gesso (figura 76e) não detectada na análise mineralógica. Durante a análise observaram-se muitas estruturas de natureza orgânica, de formato esférico poroso e na forma de bastões (figura 71).

A amostra SEV6 apresenta uma constituição mais simplificada do que as amostras observadas anteriormente. Foram observadas micas bastante alteradas e muitas colonizações biológicas na pasta e no interior dos poros.

A amostra SEV7 é constituída por uma camada de argamassa e uma camada de barramento. A camada de argamassa apresenta um aspecto grosseiro. Observaram-se cristais de brucite no interior dos poros (figura 75), inúmeras colonizações biológicas na pasta e no interior dos poros, e micas bastante alteradas. Na análise do barramento foram observados cristais de carbonato de cálcio sob duas formas diferentes, nomeadamente calcite e aragonite (figura 74b), micas bastante alteradas e colonizações biológicas na pasta.

A amostra SEV8 apresentava duas camadas com morfologias bem distintas. A camada interna da amostra SEV8 apresentava um aspecto grosseiro com formas esféricas de onde pareciam ter saído agregados. Foram observados aglomerados de cristais de brucite no seio da pasta e no interior de poros (figura 75), gesso no interior de poros (figura 76e), colonizações biológicas no interior de poros e micas bastante alteradas. Observaram-se ainda zonas cobertas de cristais de halite bem cristalizados como se pode visualizar na figura 76. A camada externa da amostra SEV8 apresenta um aspecto

bastante regular (Figura 69b), ao contrário da camada interna. Observou-se a existência de gesso nalgumas cavidades e de cristais de halite nalgumas superfícies.



Figura 66 – Aspectos microestruturais da pasta carbonatada e espectros EDS correspondentes das amostras: a) SEV1; b) SEV2; c) SEV3-INT.



Figura 67 – Aspectos microestruturais da pasta carbonatada e espectros EDS correspondentes das amostras: a) SEV3-IM; b) SEV3-EXT; c) SEV4.



Figura 68 – Aspectos microestruturais da pasta carbonatada e espectros correspondentes das amostras: a) SEV6; b) SEV7; c) SEV7-barramento.



Figura 69 – Aspectos microestruturais da pasta carbonatada e respectivos espectros EDS das amostras: a) SEV8-INT; b) SEV8-EXT.



Figura 70 – Aspectos microestruturais reveladores da existência de colonizações biológicas; a) no interior de um poro da (amostra SEV1); b) na pasta (amostra SEV6).



Figura 71 – Aspectos microestruturais reveladores da existência de colonizações biológicas: a) Esporos de fungos na amostra SEV2 e respectivo espectro EDS (b); c) Filamentos de natureza orgânica (amostra SEV2); d) Grão de pólen (amostra SEV2); e) Partícula típica de emissões de combustão de óleo (amostra SEV4); f) Outro tipo de colonizações biológicas na forma de bastões (amostra SEV4).



Figura 72 – Microestrutura de agregados observados e respectivos espectros EDS: a) Feldspato do tipo microclina (amostra SEV2); b) Feldspato do tipo albite (amostra SEV8-EXT); c) Quartzo um pouco alterado (amostra SEV3-EXT).



Figura 73 – Amostra SEV8-INT: a) Microestrutura de uma mica do tipo biotite e respectivo espectro EDS (b).





Figura 74 – a, b) Aspectos da microestrutura da aragonite ao MEV, evidenciando a sua estrutura hexagonal (amostra SEV7 - barramento); c) Espectro EDS correspondente



Figura 75 – Aspectos microestruturais de cristais de brucite: a) Aglomerado de cristais de brucite no seio da pasta (amostra SEV8-INT); b) Pormenor dos cristais de brucite (amostra SEV8-INT); c) Microestrutura de um local onde foram observados cristais de brucite na amostra SEV7 (com outro aspecto); c) Pormenor dos cristais da imagem (c) e respectivo espectro EDS (f).



Figura 76 – a, b) Aspectos que evidenciam a presença de halite (amostra SEV8-INT); c) Pormenor de um cristal da imagem (b) evidenciando a sua forma e respectivo espectro EDS (d); e) Presença de gesso na amostra SEV8-INT e espectro EDS correspondente (f).

4.7 – Composição simplificada das argamassas

A partir dos resultados da ATG/DTG e da análise química obtiveram-se as composições simplificadas das argamassas (quadro 14), estimadas com base no método de Jedrzejewska [Jedrzejewska, 1960]. Exceptuando as amostras SEV6 e SEV7, todas as argamassas possuem compostos de magnésio indicando a utilização de cal dolomítica.

Amostras		Agregado ⁽¹⁾	Calcite ⁽²⁾	Magnesite ⁽³⁾	Dolomite ⁽⁴⁾	Hidromagnesite ⁽⁵⁾	Fracção solúvel ⁽⁶⁾
SEV1		52	28	6	-	13	1
SEV2		60	26	11		-	3
	INT	63	18	14	-	-	5
SEV3	IM	59	23	15	-	-	3
	EXT	66	17	11	-	-	6
SEV4		63	13	10	7	2	5
SEV6		78	19	-	-	-	3
SEV7		78	17	-	-	-	5
SEV8	INT	66	12	8	7	1	6
	EXT	59	13	7	5	12	4

Quadro 14 – Composição simplificada das várias amostras de argamassa (% em massa)

(1) Agregado = teor de RI

(2) Calcite = teor $CaCO_3$ obtido por ATG

(3) Magnesite = teor MgCO₃ obtido por ATG

(4) Dolomite= teor de CaMg(CO₃)₂ obtido por ATG

(5) Hidromagnesite = teor de hidromagnesite obtido por ATG e AQ

(6) Fracção solúvel = $100 - \Sigma$ (Areia + Calcite + Magnesite + Dolomite + Hidromagnesite)

A partir das composições simplificadas das amostras foi possível reconstruir o traço das argamassas – quadro 15 – expressos pela razão agregado/ligante. Os teores de ligante foram calculados em termos de Ca(OH)₂ e Mg(OH)₂, de acordo com as equações 6 e 7, a partir dos teores de CaCO₃ e MgO, obtidos por ATG/DTG e EAA, respectivamente.

$$CaCO_{3}(s) + H_{2}O(I) \rightarrow Ca(OH)_{2}(s) + CO_{2}(g)$$
 [Equação 6]

vindo,

$$\label{eq:CaCO_3} \text{CaCO}_3 \text{xMM}_{\text{Ca(OH)}_2} = \frac{\text{\%CaCO}_3 \text{xMM}_{\text{Ca(OH)}_2}}{\text{MM}_{\text{CaCO}_3}}$$

Em que: $CaCO_3$ – Teor de calcite na amostra; $MM_{Ca(OH)_2}$ - Massa Molar do Ca(OH)₂; MM_{CaCO_2} - Massa Molar do CaCO₃

$$MgO(s) + H_2O(I) \rightarrow Mg(OH)_2(s)$$
 [Equação 7]

vindo,

$$\% \text{Mg(OH)}_2 = \frac{\% \text{MgOxMM}_{\text{Mg(OH)}_2}}{\text{MM}_{\text{MgO}}}$$

Em que: %MgO – Teor de MgO na amostra;

MM_{Ma(OH)2} - Massa Molar do Mg(OH)2;

MM_{MaCO2} - Massa Molar do MgO

Amos	stras	Agregado	Hidróxido de cálcio	Hidróxido de magnésio					
SE	V1	4	2	1					
SEV2		7,5	2	1					
SEV3	INT	6	1,5	1					
	IM	6	2	1					
	EXT	8	2	1					
SEV4		9	1	1,5					
SEV6		5,5	1	-					
SEV7		4,5	1	-					
SEV8	INT	9,5	1	1					
	EXT	8	1	2					

Quadro 15 – Traços característicos (em massa) de cada amostra

4.8 – Ensaios Físicos

4.8.1 – Porosimetria de mercúrio

Na figura 77 apresentam-se as curvas de distribuição do tamanho dos poros obtidas a partir da porosimetria de mercúrio e no quadro 16 os resultados de porosidade total e de raio médio do poro obtidos através deste mesmo método.

As amostras apresentam uma porosidade total compreendida entre 11 e 28%, sendo o valor médio de 19%. Este valor está em conformidade com o de outros estudos de argamassas de cal do tipo calcíticas/dolomíticas [Schafer e Hildsdorf]. O raio médio dos poros das amostras em estudo da Sé de

Évora varia entre 0,14 e 0,75 µm, sendo a SEV1 a amostra que apresenta um menor raio médio dos poros e a SEV7 aquela que apresenta um raio médio dos poros maior. É importante salientar que as amostras SEV6 e SEV7 são argamassas de matriz calcítica, e apresentam valores de raio médio de poro mais elevados, estando de acordo com outros estudos [Thompson et al, 2004]. Este aspecto merece um interesse particular, uma vez que a presença de hidromagnesite e de magnesite estimula o desenvolvimento do ligante, através do preenchimento dos espaços vazios existentes entre os grãos de agregado [Dheilly et al, 1999].



Figura 77 – Curvas de distribuição do tamanho do poro das amostras da Sé de Évora.

Amo	stra	Porosidade total (%)	Raio médio do poro (µm)		
SEV1		18,7	0,14		
SEV2		14,8	0,32		
	INT	19,0	0,48		
SEV3	IM	21,7	0,35		
	EXT	17,0	0,33		
SEV4		19,2	0,45		
SEV6		22,4	0,69		
SE/	/7	21,1	0,75		
SEV8	INT	27,7	0,48		
	EXT	11,0	0,34		

Quadro 16 – Resultados de porosidade total e raio médio de poro obtidos a partir da porosimetria de mercúrio.

4.8.2 – Absorção de água por capilaridade

A evolução da absorção de água ao longo do tempo é um indicador importante dos efeitos de resistência à água e consequentemente da durabilidade da argamassa. Realizaram-se medições de absorção de água para 3 amostras, estando os resultados sintetizados nos quadros I a III no Anexo II. As curvas de absorção de água (massa de água sorvida por unidade de área do provete) em função da raiz quadrada do tempo podem observar-se na figura 78.



Figura 78 – Curvas de absorção capilar de água.

Como se pode verificar, as curvas de absorção de água apresentam no início uma região linear correspondente à absorção de água pela argamassa. A partir do declive desta recta é possível obter o coeficiente de absorção de água que está relacionado com a absorção capilar no interior da estrutura porosa da argamassa, e que se apresenta no quadro 17. Com excepção da amostra SEV1, a evolução da tomada de água ocorre linearmente até à chegada da franja de água ao topo do provete, ocorrendo então a formação de um patamar sub-horizontal. A inclinação reduzida deste patamar está relacionada com a difusão da água e preenchimento da rede mal interligada pela dissolução de bolhas de ar na

água [Aires-Barros, 2001]. Em relação à amostra SEV1, após a região linear inicial ocorre a formação de dois patamares. Este resultado pode ser explicado atendendo que o raio de poro médio (obtido por porosimetria de mercúrio) é muito inferior ao das restantes argamassas podendo possivelmente ocorrer problemas difusionais no interior da sua estrutura porosa.

lua	jadro 17 – Valores de coenciente de absorção capitar (A) das amostras SEVT, SEVZ e SE									
	Amostras	SEV1	SEV2	SEV4						
	A (Kg/m ² ·min ^{-1/2})	0,380	0,454	0,777						

Quadro 17 - Valores de coeficiente de absorção capilar (A) das amostras SEV1, SEV2 e SEV4

Analisando os coeficientes de absorção de água verifica-se que aumentam com o raio de poro médio, obtido por porosimetria de mercúrio, evidenciando uma relação entre a velocidade de saturação (difusão) de água e a dimensão dos poros da rede porosa. É interessante verificar que, quanto maior a razão agregado/ligante maior é a velocidade de saturação possivelmente devido à formação de macroporos inter-partículas na interface ligante/agregado que facilitam assim a penetração de água em toda a estrutura.

4.8.3 – Resistência à compressão

No quadro 18 podem observar-se os resultados de resistência à compressão obtidos para as amostras em estudo.

Amostras	Secção (mm ²)	Resistência à compressão (N/mm²)				
SEV1	1097	1,7				
SEV2	1158	3,3				
SEV4	1300	3,5				
SEV8	1600	2,3				

Quadro 18 - Resultados dos ensaios de resistência à compressão

Os valores obtidos para estas argamassas magnesianas são cerca de três a cinco vezes superiores aos obtidos, utilizando o mesmo método, para argamassas de cal calcítica [Veiga et al, 2004; Valek e Veiga, 2005]. Este resultado não é de estranhar, na medida em que, outros estudos [Mannoni, 1988; Cucchiara et al, 1993; Moropoulou et al, 1993; Atzeni et al, 1996] verificaram que a adição de compostos de magnésio no ligante utilizados em antigas civilizações conferia, em certos casos, excelentes propriedades mecânicas às argamassas. Este aumento de resistência mecânica deve-se possivelmente à formação de magnesite e hidromagnesite no ligante.

Comparando os resultados de resistência mecânica com a razão agregado/ligante verifica-se que parece aumentar com esta até um determinado valor e depois diminuir. Este tipo de observações foi verificado noutro estudo [Dheilly et al, 1999] embora os autores não tenham avançado nenhuma explicação. Tal pode ser explicado se se considerar que existe uma razão agregado/ligante óptima para a qual a distribuição dos agregados no ligante confere uma maior resistência. Assim, argamassas muito ricas em ligante seriam menos resistentes devido à ausência de agregados reflectindo assim a resistência do ligante. Por outro lado, argamassas pobres em ligante seriam menos resistentes devido, possivelmente, à presença de agregados não envolvidos pela pasta de ligante e, por conseguinte, mais friáveis.

5 – APRECIAÇÃO GERAL DOS RESULTADOS

A caracterização de amostras de argamassa da Sé Catedral de Évora mostrou a presença de dois tipos de ligantes, um predominante de natureza dolomítica e o outro de natureza calcítica. As argamassas SEV6 e SEV7, ambas provenientes da Torre do Zimbório, são argamassas de cal calcítica, o que é consistente com a informação acerca da época provável destas duas argamassas. Em relação às argamassas do interior da Sé Catedral, SEV2, SEV3 e SEV8, verificou-se serem argamassas de composição muito semelhante entre si, de cal dolomítica (cal parda), o que parece contradizer a informação inicial acerca da sua época provável, a qual variava entre os séculos XIII e XVI. Os resultados obtidos parecem demonstrar que, na realidade, estas três argamassas serão da mesma época, provavelmente do Séc. XVI, época da colocação do cadeiral no Coro Alto.

Os agregados empregues em todas as argamassas são do mesmo tipo e apresentam uma composição mineralógica uniforme e correlacionável com a geologia local, designadamente com as rochas granitóides do maciço cristalino de Évora. A identificação do mineral olivina em algumas das amostras, Tendo em consideração que se trata de um mineral muito alterável não suportando transporte, permite relacionar a origem dos agregados com os granodioritos da pedreira do Alto de S. Bento, sendo, por conseguinte, esta a fonte mais provável dos agregados utilizados na formulação das argamassas existentes.

Um aspecto a realçar nos resultados da caracterização das três argamassas do interior da Sé foi a presença sistemática do mineral halite, que não havia sido detectada nas argamassas do Zimbório. A presença de halite sempre nas argamassas do interior do monumento, e apenas num caso do exterior

(argamassa SEV4), também parece demonstrar que a halite terá sido adicionada durante a confecção das argamassas, com o objectivo de acelerar o processo de carbonatação.

É importante referir que as argamassas de matriz calcítica apresentam valores de raio médio de poro mais elevados que as argamassas de matriz magnesiana. Este resultado pode ser justificado pela presença de hidromagnesite e magnesite, produtos estes que estimulam o desenvolvimento do ligante através do preenchimento dos espaços vazios existentes entre os grãos de agregado.

Verificou-se que os coeficientes de absorção de água por capilaridade aumentam com o raio de poro médio, evidenciando uma relação entre a velocidade de saturação (difusão) de água e a dimensão dos poros da rede porosa. Verificou-se que quanto maior a razão agregado/ligante maior é a velocidade de saturação provavelmente devido à formação de macroporos inter-partículas na interface agregado/ligante que facilitam a penetração de água em toda a estrutura.

Os valores de resistência à compressão obtidos para as argamassas magnesianas são cerca de três a cinco vezes superiores aos obtidos para as argamassas de cal calcítica. Este resultado pode ser devido à formação de hidromagnesite no ligante.

Neste trabalho ficou demonstrada a necessidade do emprego duma metodologia de caracterização físico-química, o mais completa possível, para a caracterização de argamassas antigas, pois dessa forma obtêm-se dados que permitem determinar com um grau de rigor adequado o traço da argamassa, os tipos de constituintes, o seu estado de conservação e dados que possibilitem uma confirmação da época provável do seu emprego. Constatou-se, nomeadamente, que a utilização do MEV-EDS é indispensável na caracterização de argamassas antigas, sem o que não poderiam ter sido detectados compostos resultantes de alteração química e biológica que na maioria dos casos só se encontram presentes em quantidades muito diminutas e, por conseguinte, muito difíceis de detectar com as outras técnicas.

Este trabalho também mostrou a importância do emprego de técnicas de petrologia, nomeadamente na obtenção de dados acerca da localização e tipologia dos materiais pétreos empregues.

Como também se evidenciou, o estudo de argamassas de diferentes épocas e períodos permite obter informação sobre a história dos monumentos e dos materiais utilizados na sua construção, a qual é de extrema importância para a salvaguarda do nosso Património Histórico e Cultural.

Deste trabalho resulta também a necessidade de, se estender a caracterização já efectuada a outros locais do monumento, de forma a confirmar as hipóteses colocadas neste trabalho.

Colaborações:

Na realização dos ensaios colaboraram as Técnicas Ludovina Matos, Ana Paula Menezes, Fátima Forreta, Luzia Barracha e Ana Paula Melo do NMM/DM; Eng^a. Ana Cristian e Técnica Dora Santos do NRI/DED; Luís Nunes do NCMC/DM

Agradecimentos:

Ao Prof. Doutor António Candeias do Departamento de Química da Universidade de Évora (UE) pela colaboração prestada na co-orientação do trabalho de estágio. Ao Prof. Doutor José Mirão do Departamento de Geociências da Universidade de Évora pelo apoio na observação petrográfica. À Investigadora Principal Eng^a. Maria do Rosário Veiga do NRI/DED pelas facilidades concedidas para a realização dos ensaios de caracterização física e mecânica. À Restauradora Martha Tavares pela cedência de elementos bibliográficos e pelo apoio na descrição macroscópica. À Dra. Margarida Botto e Arq^a. Sofia Salema da Direcção Regional de Évora do IPPAR pelo apoio na recolha das amostras.

Lisboa e Laboratório Nacional de Engenharia Civil, em Março de 2006

VISTOS

AUTORIA

A Chefe do Núcleo de Materiais Metálicos

Eng^a Maria Manuela Salta

Patrícia Adriano Licenciada em Química

A Directora do Departamento de Materiais

Eng^a Adélia Rocha

António Santos Silva Investigador Auxiliar

BIBLIOGRAFIA

- Adriano, P., Santos Silva, A., Mirão, J.A.P., Candeias, A.E., 2005, "Caracterização de argamassas da Igreja de Santa Maria de Évora", 2º Encontro de Pós- Graduação em Investigação e Ensino de Ciências Físicas e da Terra da Universidade de Évora, Curso de Formação Científica e Pedagógica em "Riscos naturais e tecnológicos", Outubro de 2005, p. 75-76

- Aires-Barros, L., 2001, "As rochas de monumentos portugueses tipologias e patologias", Cadernos, Vol. I, IPPAR

- Alessandrini, G., Bugini, R., Negrotti, R., Toniolo, L., 1991, "*Characterisation of plasters from the church of San Niccolò di Comelico*", Eur J Mineral 3, p. 619-627.

- Atzeni, A., Massidda, L., Sanna, U., 1996, "*Magnesian limes. Experimental contribution to interpreting historical data*", Science and Technology for Cultural Heritage 5 (2), p. 29-36

- Bartos, P., Groot, C., Hughes, J.J., 1999, "*Historic Mortars: Characteristics and Tests,* Proceedings of the International RILEM Workshop", Paisley, Scotland

- Benedetti, D., Valetti, S., Bontempi, E., Piccioli, C., Depero, L.E., 2004, "*Study of ancient mortars from the Roman Villa of Pollio Felice in Sorrento (Naples)*", Applied Physics A 79, p. 341-345

- Bruni, S., Cariati, F., Fermo, P., Pozzi, A., Toniolo, L., 1998, "*Characterization of ancient magnesian mortars coming from northern Italy*", Thermochimica Acta 321, p. 161-165

- Chiari, G., Torraca, G., Santarelli, M.L.,1996, "*Recommendations for Systematic Instrumental Analysis of Ancient mortars: The Italian Experience"*, Standards for preservation and rehabilitation, ASTM STP 1258, p. 275-278

- Chicó, M.T., 1946, "A Catedral de Évora na Idade Média", Ed. Nazareth, Évora

- **Costa**, D., **Rodrigues**, J.D., 2000, "*Estado de conservação e alteração da pedra da Sé Catedral de Évora*," LNEC. Relatório nº 67/00 – DG/GERO

- Cucchiara, A., Mannoni, T., Negretti, L., Montagni, C., Predieri, G., Sfrecola, S. & Ricci, R.,1993, "*I calcestruzzi 'alla porcellana' in Liguria*", In 'Atti del convegno Scienze e Beni Culturali: Le Scienze, le Istituzioni, gli Operatori alla Soglia degli Anni '90', Librera Progetto Editore, Padova, p. 21-30

- Dheilly, R.M., Bouguerra, A., Beaudin, B., Tudo, J., Queneudec, M., 1999, "*Hydromagnesite development in magnesian lime mortars*", Materials Science and Engineering A268, p. 127-131

- Guerreiro, A., 1975, "A Catedral de Évora – Arte e História", Ed. Sé de Évora, 2ª Ed.

- Jedrzejewska, H., 1960, "Old Mortars in Poland: A New Method of Investigation", Vol. 5, nº4, p. 132-138

- Longuet, P., Deloye, F.X., 1983, "*Exploitation des donnés apportées far l'analyse du béton durct*", Annales de l'Institute Technique du Batiment et des Travaux Publics, nº 417, p. 30

- **Mannoni**, T.,1988, "*Ricerche sulle malte genovesi alla porcellana*", In 'Atti del convegno Scienze e Beni Culturali: Le Scienze, le Istituzioni, gli Operatori alla Soglia degli Anni '90', Librera Progetto Editore, Padova, p. 137a-153a

- Moropoulou, A., Biscontin, G., Bisbikou, K., Bakolas, A., Theoulakis, P., Theodoraki, A., Tsiourva, T. & Zendri, E., 1993, " *Opus caementicium' mortars in a polluted and marine atmosphere*", In "Atti del convegno Scienze e Beni Culturali: Le Scienze, le Istituzioni, gli Operatori alla Soglia degli Anni '90', Librera Progetto Editore, Padova, p. 357-371

- Moropoulou, A., Bakolas, A., Bisbikou, K., 1995, "*Characterization of ancient, byzantine and later mortars by termal and X-ray diffraction techniques*", Thermochimica Acta, 269/270, p. 779-795

- Moropoulou, A., Polikreti, K., Bakolas, A., Michailidis, P., 2003, "*Correlation of physicochemical and mechanical properties of historical mortars and classification by multivariate statistics*", Cement and Concrete Research 33, p. 891-898

- Moropoulou, A., Bakolas, A., Moundoulas, P., Aggelakopoulou, E., Anagnostopoulou, S., 2005, *"Strength development and lime reaction in mortars for repairing historic masonries"*, Cement & Concrete Composites 27, p. 289-294

- *Nara Document*, Nara Conference on Authenticity in Relation to the World Heritage Convention, Nara, 1994, (disponível em.http://www.international.icomos.org/naradoc_eng.htm)

- Pinto, J.B., Santos Silva, A., 2003, "*Emprego de pozolanas em argamassas de cal. Os exemplos dos Fortes de S. Julião da Barra e da Ericeira*", 3º Encore – Encontro Sobre Conservação e Reabilitação de Edifícios, LNEC, Lisboa, p. 337-344

- Quarcioni, A.V., 1988, "Reconstituição de Traço de Argamassas: Atualização do Método IPT",
Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de
Mestre em Engenharia, S. Paulo

- **Sabbioni**, C., **Bonazza**, A., **Zappia**, G., 2002, "*Damage on hydraulic mortars: the Venice Arsenal*", Journal of Cultural Heritage 3, p. 83-88

- Santos Silva, A., 2002, "*Caracterização de argamassas antigas – Casos paradigmáticos"*, Cadernos de Edifícios *2*, LNEC, Lisboa, p. 87-101

- Santos Silva, A., 2003, "*Nova abordagem na caracterização de argamassas antigas*", 3º Encore – Encontro Sobre Conservação e Reabilitação de Edifícios, LNEC, Lisboa, p. 917-926

- Santos Silva, A., Candeias, A.E., Pais, A.C., Nogueira, P.M., 2005, "*Caracterização de Argamassas do Conjunto Monumental do Castelo de Viana do Alentejo*", Conservar Património, nº1, p. 21-32

- Schafer, J., Hildsdorf, H. K., "Ancient and new lime mortars - The correlation between their composition, structure and properties", Conservation of Stone and Other Materials, (vol. 2), p. 605 - 612

- Valek, J., Veiga, M.R., 2005, "*Characterisation of mechanical properties of historical mortars. Actas de STREMAH 2005*", Ninth International Conference on Structural Studies, Repairs and Maintenance of Heritage Architecture, 22 a 24 Junho de 2005, Malta

- Veiga, M.R. Júnior, J., 2000, "*Definição de um método de ensaio de absorção de água por capilaridade para amostras de argamassa irregulares e fráveis*", LNEC: Relatório 140/00 – NCCt

- Veiga, M.R., Aguiar, J., Santos Silva, A., Carvalho, F., 2001, "*Methodologies for characterisation and repair of mortars of ancient buildings*", Guimarães: Universidade do Minho, Proceedings of the International Seminar Historical Constructions 2001

- Veiga, M.R., Carvalho, F., 2002, *"Argamassas de reboco para paredes de edifícios antigos: requisitos e características a respeitar"*, Cadernos de Edifícios *2*, LNEC, Lisboa, p. 39-55

- Veiga, M.R., Magalhães, A.C., Bokan-Bosilikov, V., 2004, "*Capillarity tests on historic mortar samples extracted from site. Methodologies and compared results*", LNEC: COM 110, Comunicação apresentada ao "13th International Brick and Block Masonry", realizado em Amesterdão, Julho de 2004

- Tavares, M.L., Veiga, M.R., Magalhães, A.C., Aguiar, J., 2005, "*Conservação dos revestimentos interiores da Sé de Évora*", LNEC: Relatório 272/05 – NRI

- Thompson, M.L., Lindqvist, J-E., Elsen, J., Groot, C.P., 2004, "*Porosity of Historic Mortars*", 13th International Brick and Block masonry Conference, Amsterdam

- **Trindade**, A.R., 2003, "*Sé de Évora, da sua construção à actualidade"*, Investigação realizada para o IPPAR de Évora (a incluir em monografia a publicar brevemente), Évora

- Wevers, L.B., 2004, "*Levantamento no âmbito da arqueologia da arquitectura – estudo piloto*", Investigação realizada para o IPPAR de Évora (a incluir em monografia a publicar brevemente), Évora

- Venice Charter - 3th International Charter for the conservation and restoration of monuments and *Sites*, Venice, 1964, (disponível em.http://www.icomos.org/docs/venice_charter.html)

ANEXO I – Curvas de calibração para a análise elementar quantitativa por EAA



Figura 80 - Curva de calibração obtida por EAA para o sódio



Figura 81 - Curva de calibração obtida por EAA para o potássio



Figura 82 - Curva de calibração obtida por EAA para o magnésio



Figura 83 - Curva de calibração do método potenciométrico

ANEXO II - Resultados dos ensaios de absorção de água por capilaridade

Quadro I - Absorção de água na amostra SEV1

Tempo	Água absorvida (g)		Área (cm²)		Água absorvida por unidade de área (kg/m²)			Coeficiente de capilaridade por contacto Ccc (kg/m ² ·min ^{1/2})								
(min)	P1	P2	P1	P2	P1	P2	Média									
0	161,84	145,79			0,00	0,00	0,00									
5	163,53	146,60			1,52	0,94	1,23	Ccc5 = 1,31								
10	163,86	146,43			1,82	0,75	1,28									
15	164,20	146,47	11,09 8	11,09	11,09			2,13	0,79	1,46						
20	164,46	146,91						2,36	1,31	1,83						
25	164,99	146,92					2,84	1,32	2,08							
30	164,34	146,90				11,09		2,25	1,29	1,77	Ccc(90-10) = 0,30					
35	165,00	146,92					11,09	11,09	11,09	11,09	11,09 8,58	8,58	2,85	1,32	2,08	
40	165,28	147,02											3,10	1,43	2,27	
60	165,99	147,84											3,74	2,39	3,07	
90	166,12	147,95						3,86	2,52	3,19						
180	166,50	148,05					4,20	2,63	3,42							
300	167,54	149,32					5,14	4,14	4,64							
480	168,83	149,75				6,30	4,62	5,46								
1440	169,04	149,49			6,49	4,31	5,40	Ccc24h = 0,14								

P1 – Provete 1; P2 – Provete 2

Tempo	Água absorvida (g)		Área (cm²)		Água absorvida por unidade de área (kg/m²)			Coeficiente de capilaridade por contacto Ccc (kg/m ² ·min ^{1/2})												
(min)	P1	P2	P1	P2	P1	P2	Média													
0	99,36	154,72			0,00	0,00	0,00													
5	100,32	156,23			1,00	1,27	1,13	Ccc5 = 1,18												
10	100,58	156,60	9,60	9,60	9,60	9,60	•	•		1,27	1,58	1,43								
15	101,02	156,91							-	-		1,73	1,84	1,78						
20	100,97	157,36									1								1,68	2,22
25	100,59	158,00						1,28	1,92	1,60										
30	100,85	157,70					9,60	9,60	9,60	9,60	9,60 11,9						1,55	2,50	2,03	Ccc(90-10) =0,33
35	100,79	158,19										9,60 11,90	1,49	2,92	2,20					
40	101,33	158,02											2,05	2,77	2,41					
60	101,67	158,66										2,41	3,31	2,86						
90	101,89	159,89											2,64	4,34	3,49					
180	101,95	159,52										2,70	4,03	3,37						
300	102,07	160,11						2,82	4,53	3,68										
480	102,10	159,50			2,85	4,02	3,44													
1440	102,23	159,83			2,99	4,29	3,64	Ccc24h = 0,10												

Quadro II - Absorção de água da amostra SEV2

Tempo	Água absorvida (g)		Área (cm²) Água ab			sorvida po e área (kg/	or unidade m²)	Coeficiente de capilaridade por contacto Ccc (kg/m ² ·min ^{1/2})												
(min)	P1	P2	P1	P2	P1	P2	Média													
0	109,35	134,73			0,00	0,00	0,00													
5	111,63	137,51			1,67	1,97	1,82	Ccc5 = 1,69												
10	112,36	138,36			2,21	2,58	2,39													
15	113,07	139,41			2,73	3,32	3,03													
20	114,02	139,68			3,42	3,52	3,47													
25	113,91	139,94			3,34	3,70	3,52													
30	114,11	140,41			3,49	4,03	3,76	Ccc(90-10) = 0,39												
35	114,36	140,52	13,64	14,08	3,67	4,11	3,89													
40	114,69	140,76			3,91	4,28	4,10													
60	114,97	141,83			4,12	5,04	4,58													
90	115,07	142,43			4,19	5,47	4,83													
180	115,24	142,94															4,32	5,83	5,07	
300	115,37	142,89			4,41	5,80	5,10													
480	115,55	143,01			4,545	5,88	5,21													
1440	115,35	143,03			4,40	5,89	5,15	Ccc24h = 0,14												

Quadro III - Absorção de água por capilaridade da amostra SEV4