

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 DA IGREJA DE
NOSSA SRª. DA ASSUNÇÃO (ELVAS) E DO
CASTELO DE AMIEIRA DO TEJO (NISA)**

RELATÓRIO ??/06- NMM

Lisboa, Julho de 2006

I&D
MATERIAIS

CARACTERIZAÇÃO DE ARGAMASSAS DA IGREJA DE N^a SR^a DA ASSUNÇÃO (ELVAS) E DO CASTELO DE AMIEIRA DO TEJO (NISA)

RESUMO

A caracterização de argamassas antigas é um problema que actualmente se coloca aos restauradores, arquitectos, conservadores e outros profissionais ligados ao restauro e conservação do património arquitectónico antigo. Cada vez mais se exige que eventuais argamassas de substituição, sejam tanto quanto possível semelhantes às originais, de modo a evitar consequências nocivas quer do ponto de vista técnico como do estético. Os estudos de caracterização podem ainda fornecer informação sobre a origem geológica dos materiais utilizados no fabrico destes materiais e técnicas de produção utilizadas em diferentes contextos históricos.

Neste trabalho faz-se uma avaliação da petrografia óptica, como técnica complementar de caracterização de argamassas antigas, salientando a informação adicional que esta técnica pode fornecer e que não é possível obter por intermédio de outras técnicas de caracterização. O recurso a várias técnicas: caracterização macroscópica, petrografia óptica, difracção de raios X, análise termogravimétrica e microscopia electrónica de varrimento permitiu obter uma caracterização realista das argamassas antigas e indicar a origem geológica de alguns materiais utilizados no fabrico das argamassas, contribuindo assim para um melhor conhecimento das relações que os povos estabeleciam com os recursos geológicos. Foi possível concluir que os construtores portugueses do séc. XVI utilizaram pozolanas artificiais nas argamassas da Igreja de N^a Sr^a da Assunção – antiga Sé de Elvas.

**CHARACTERIZATION OF MORTARS OF THE CHURCH N^a SR^a DA ASSUNÇÃO
(ELVAS) AND OF CASTLE OF AMIEIRA DO TEJO (NISA)**

ABSTRACT

The characterization of old mortars is one of the problems that restorers, architects, conservators and other professional connected with the restoration and conservation of old architectural heritages have to deal with. More and more it is demanded that the actual replacement of mortars should be as similar as possible to the original in a way which avoids harmful or destructive consequences with both technical and aesthetical point of view. The characterization of mortars could provide information about the geological origin of the materials used for manufacturing of these materials and production techniques in different historical contexts.

In this work we have done the evaluation of optical petrography as a complementary technique in the characterization of old mortars in order to provide additional information which cannot be obtained by others techniques. The use of various techniques, namely macroscopic characterization, optical petrography, X-ray diffraction, thermogravimetric analysis and scanning electron microscopy, allow to obtain a realistic characterization of old mortars and to give an indication of the geologic origin of some materials used in the fabrication of mortars, that contribute to a better understanding of the relations between the people and their geological resources. It was concluded from obtained results that the Portuguese builders in the XVI century were using artificial pozzolans in the mortars employed in the construction of the church N^a Sr^a da Assunção – the old cathedral of Elvas.

CARACTÉRISATION DES MORTIERS DE LA ÉGLISE DE N^a SR^a DA ASSUNÇÃO (ELVAS) ET DU CHATEAU DE AMIEIRA DU TAGE (NISA)

RÉSUMÉ

La caractérisation des mortiers anciens est un problème qui se pose actuellement aux restaurateurs, architectes, conservateurs et à d'autres professionnels liés à la restauration et à conservation du patrimoine architectural ancien. On exige de plus en plus que les éventuels mortiers de remplacement soient aussi semblables que possible aux originaux pour éviter des conséquences nocives soit du point de vue technique soit esthétique. Les études de caractérisation peuvent aussi fournir des informations sur l'origine géologique des matériaux utilisés dans la fabrication de ces mortiers et sur les techniques de production utilisées dans différents contextes historiques.

Dans ce travail on fait une évaluation de la pétrographie optique, comme une technique complémentaire de caractérisation des mortiers anciens, en mettant en évidence toute autre information que cette technique peut fournir et qu'il n'est pas possible d'obtenir par les autres techniques de caractérisation. L'utilisation de plusieurs techniques - caractérisation macroscopique, pétrographie optique, diffraction des rayons X, analyse thermogravimétrique et microscopie électronique à balayage - a permis d'obtenir une caractérisation plus exacte des mortiers anciens et d'indiquer l'origine géologiques de quelques matériaux utilisés dans la fabrication des mortiers, en contribuant à une meilleure connaissance des relations que les peuples établissaient avec les ressources géologiques. Il a été possible d'arriver à la conclusion que les bâtisseurs portugais du XVI^e siècle ont utilisé des pouzzolanes artificielles dans les mortiers de l'église de N^a Sr^a da Assunção – ancienne cathédrale d'Elvas.

**CARACTERIZAÇÃO DE ARGAMASSAS DA IGREJA DE N^a SR^a DA ASSUNÇÃO
(ELVAS) E DO CASTELO DE AMIEIRA DO TEJO (NISA)**

ÍNDICE DO TEXTO

	Pág.
PREÂMBULO	1
1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 - Objectivos do trabalho	2
1.2 - Aplicação da petrografia óptica ao estudo de argamassas antigas.....	2
2 - METODOLOGIAS DE CARACTERIZAÇÃO DE ARGAMASSAS E DE DIAGNÓSTICO DAS CAUSAS DE DEGRADAÇÃO	4
2.1 - Análise química por via húmida	4
2.2 - Observação à lupa binocular	4
2.3 - Microscopia de transmissão	6
2.4 - Difractometria de raios X.....	17
2.5 - Análise termogravimétrica.....	22
2.6 - Microscopia electrónica de varrimento e microanálise de raios X.....	25
3 – ESTUDOS DE CASO	30
3.1 - Localização, aspectos históricos e prévia caracterização das amostras.....	30
3.2 - Enquadramento Geológico.....	33
4 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E RESULTADOS	37
4.1 - Preparação das amostras	37
4.2 - Análise química por via húmida	41
4.3 - Observação à lupa binocular	44
4.4 - Petrografia – Microscopia Óptica de Transmissão	49
4.5 - Difractometria de raios X.....	60
4.6 - Análise termogravimétrica.....	66
4.7 - Microscopia de electrónica de varrimento.....	71
4.8 - Apreciação Geral dos Resultados	81
5 - CONCLUSÕES	89
BIBLIOGRAFIA.....	95
ANEXO 1 – EQUIPAMENTOS.....	101
ANEXO 2 – DESCRIÇÃO DAS ROCHAS E PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS MINERAIS IDENTIFICADOS NAS ARGAMASSAS POR PETROGRAFIA.....	104

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1 – Microscópio petrográfico, <i>in Klein & Hurlbut., 1999.</i>	6
Figura 2 – Indicatriz óptica dos minerais uniaxiais – elipsóide de revolução. <i>Modificado a partir de Phillips, 1971</i>	10
Figura 3 – Indicatriz óptica dos minerais biaxiais. – Projecção no plano xz de um elipsóide escaleno. <i>Modificado a partir de Phillips, 1971.</i>	11
Figura 4 – Quadro de Michel-Lévy, <i>in Klein & Hurlbut Jr., 1999.</i>	12
Figura 5 – Figuras de interferência uniaxiais (centrada – A, descentrada – B). <i>Modificado a partir de Phillips, 1971.</i>	14
Figura 6 – Figura de bissectriz aguda centrada. <i>Modificado a partir de Phillips, 1971.</i>	15
Figura 7 – Determinação do sinal óptico em figuras de interferência uniaxiais centradas. <i>Modificado a partir de Phillips, 1971.</i>	16
Figura 8 – Determinação do sinal óptico em figuras de interferência de bissectriz aguda centradas. <i>Modificado a partir de Phillips, 1971.</i>	17
Figura 9 – Espectro de raios X, com indicação das linhas características que se sobrepõem ao espectro contínuo. <i>Modificado a partir de Borges, 1980.</i>	18
Figura 10 – Diagrama das transições de electrões e correspondentes radiações características. <i>Modificado a partir de Borges, 1980.</i>	18
Figura 11 – Geometria da reflexão de raios X. <i>Modificado a partir de Klein & Hurlbut Jr., 1999.</i>	21
Figura 12 – Estrutura de um microscópio electrónico de varrimento. D: detectores, CA: corrente da amostra, DX: raios X, ER: electrões retrodifundidos, ES: electrões secundários, CTR: monitor do tubo de raios catódicos, A: amostra. <i>Modificado a partir de Sá, 1988.</i>	28
Figura 13 – Espectrómetro de dispersão de energias (EDS). <i>Modificado a partir, Goldstein et al, 1981 apud Chauvin, 1995.</i>	29
Figura 14 – Vista geral da Igreja Nossa Sr ^a da Assunção ou Sé de Elvas, centro histórico de Elvas.	31
Figura 15 – Locais de amostragem das argamassas da Sé de Elvas. Da esquerda para a direita: pináculo (SEL 1), camada subjacente ao assentamento de azulejos (SEL 2), tecto da nave central (SEL 3).	31
Figura 16 – Argamassas da Sé de Elvas: a) SEL 1, b) SEL 2, c) SEL 3.	32

Figura 17 – Castelo de Amieira do Tejo, da esquerda para a direita: vista de uma das torres, local de amostragem das argamassas AM 1 e AM 2.....	33
Figura 18 – Argamassas do Castelo de Amieira do Tejo. a) AM 1, b) AM 2.....	33
Figura 19 – Fluxograma da metodologia aplicada neste trabalho e procedimentos de preparação de amostras.	38
Figura 20 – Fluxograma de preparação de lâminas delgadas.....	39
Figura 21 – a) Impregnação, b) corte, c) desbaste e polimento, d) amostras após corte a 3 mm.....	40
Figura 22 – a) Acessório do equipamento de desbaste, b) instrumento de calibração, c) discos de polimento.....	41
Figura 23 – a) Equipamento de metalização de amostras com carbono, b) pormenor do equipamento da fotografia anterior com uma amostra em fractura fresca.	41
Figura 24 – Análise granulométrica do resíduo insolúvel (material retido em cada peneiro de malha entre 5 e 0.075 mm) obtido por ataque com ácido clorídrico. Cada fracção granulométrica dos agregados não solúveis foi pesada individualmente.....	43
Figura 26 – Argamassa AM 1: a) Grãos subangulosos de quartzo hialino, b) biotite não alterada, c) biotite alterada, d) quartzito. Argamassa SEL 1: e) produtos cerâmicos, f) feldspato não alterado, g) litoclasto de rocha granitóide.....	47
Figura 27 – Argamassa SEL 2: a) quartzo hialino (1) e litoclastos de rocha granitóide rica em feldspato (2); b) piroxena, são visíveis as duas direcções de clivagem com ângulo de aproximadamente 90°; c) produto cerâmico (1), quartzo (2) e litoclastos (3); d) feldspato muito alterado. Argamassa SEL 3int: e) moscovite, f) quartzo rosa (1) e quartzo citrino (2); g) grãos poliminerálicos de quartzo e mica.	48
Figura 28 – SEL 1: Interior de grão pouco alterado de sienito/granito com feldspato dominante e quartzo. Nicóis cruzados.....	52
Figura 29 – SEL 1: Fragmento de rocha ígnea muito alterada de textura granitóide e feldspato dominante (1) com substância neoformada anisótropa na interface litoclasto/ligante (zonas 2). Nicóis cruzados.	52
Figura 30 – SEL 1: Grão de mármore (1) fracturado com substância neoformada anisótropa a intruir fracturas do grão (zona 2). Nicóis cruzados.....	52
Figura 31 – SEL 1: Biotite (1) e nódulo de cal (2). Nicóis cruzados.	52
Figura 32 – SEL 1: Piroxena muito alterada (1). Nicóis cruzados.....	53

Figura 33 – SEL 2: Microclina alterada (1). Nicóis cruzados.....	53
Figura 34 – SEL 2: Produto cerâmico de dimensões microscópicas (1) com pequenos grãos de quartzo no interior. Nicóis cruzados.	53
Figura 35 – SEL 2: Anfíbulas alteradas (1) e quartzo policristalino (2). Nicóis cruzados.	53
Figura 36 – SEL 2: Litoclasto com plagioclase (1) e outros feldspatos muito alterados, com substância de neoformação anisótropa no interior do grão (2). Nicóis cruzados.....	53
Figura 37 – SEL 2: Litoclasto com quartzo e feldspatos (1) muito alterados com substância neoformada castanha- -avermelhada e amarelo-dourada a intruir facturas do grão (2). Luz paralela.	53
Figura 38 – SEL 2: Quartzito (1). Nicóis cruzados.....	54
Figura 39 – SEL 3int: Agregados carbonatos (1) e ligante microcristalino (2). Nicóis cruzados.....	54
Figura 40 – SEL 1: Litoclasto com quartzo (1) e feldspatos (2) mais ou menos alterados, mostrando as tintas de polarização altas dos filossilicatos produtos de alteração. Nicóis cruzados.....	54
Figura 41 – SEL 1: Produto cerâmico (1) de cor castanho avermelhada com pequenos grãos de quartzo. Luz paralela.	54
Figura 42 – SEL 1: Produto cerâmico (1) da fotografia anterior em nicóis cruzados, mostrando anisotropia.	54
Figura 43 – SEL 1: Litoclasto com quartzo (1), clorite (2) e substância neoformada amarela dourada no contacto litoclasto/ligante (3). Luz paralela.	54
Figura 44 – SEL 2: Esfena (1) e grão de quartzo policristalino (2). Nicóis cruzados.....	55
Figura 45 – SEL 3int: Produto cerâmico anisótropo de dimensões microscópicas (1) e feldspatos muito alterados (2). Nicóis cruzados.....	55
Figura 46 – SEL 3int: Plagioclase (1) com substância neoformada anisótropa na interface com o ligante (2). Nicóis cruzados.....	55
Figura 47 – SEL 3int: Quartzo (1) com substância neoformada castanha avermelhada e amarela dourada na interface (2). Luz paralela.	55
Figura 48 – SEL 2: Produto cerâmico anisótropo com grãos de quartzo (1) e substância neoformada anisótropa na interface com o ligante (2). Nicóis cruzados.	55
Figura 49 – SEL 2: Plagioclase (1), quartzo (2) e substância neoformada anisótropa na interface. Nicóis cruzados.	55

Figura 50 – SEL 1: Plagioclase não alterada (1) e grão de quartzo bem rolado (2). Nicóis cruzados.....	56
Figura 51 – SEL 1: Ortose não alterada (1). Nicóis cruzados. O ligante microcristalino, (2) exibe as tintas de polarização de ordem superior típicas da classe dos carbonatos. Nicóis cruzados.....	56
Figura 52 – Resultados da petrografia óptica quantitativa (contagem de pontos) das argamassas da Sé de Elvas.	57
Figura 53 – AM 1: Nódulo de cal de cal (1) de grandes dimensões. Luz paralela.	57
Figura 54 – AM 1: Grãos de quartzo com relevo alto (1) e nódulo de cal (2). Luz paralela. ..	57
Figura 55 – AM 1: Grão de moscovite (1) com uma direção de clivagem boa e hábito tabular típico e com substância neoformada amarela-dourada (2) na interface grão/ligante. Luz paralela.	58
Figura 56 – AM 2: Grão de quartzo policristalino (1) com substância neoformada anisótropa na interface grão/ligante. Nicóis cruzados.	58
Figura 57 – AM 1: Substância de neoformação de cor cinzenta escura (1) na interface do grão de quartzo policristalino (2) com o ligante. Grão de biotite (3). Luz paralela.	58
Figura 58 – AM 1: Fotografia anterior em nicóis cruzados, neste caso a substância neoformada é isótropa.	58
Figura 59 – AM 2: Grãos de quartzo com relevo alto (1) e nódulo de cal (2). Luz paralela. ..	58
Figura 60 – AM 2: Grão de biotite (1) e substância neoformada pontualmente dispersa no ligante de cor amarela-dourada. Luz paralela.	58
Figura 61 – AM 1: Litoclasto de quartzito (1) e grãos de quartzo (2). Nicóis cruzados.....	59
Figura 62 – AM 1: Quartzo policristalino (1) com substância neoformada amarela dourada na interface grão/ligante (2). Luz paralela.	59
Figura 63 – AM 1: Quartzo (1) com substância neoformada cinzenta na interface grão/ligante. Luz paralela.	59
Figura 64 – AM 1: Mesmo grão de quartzo da fotografia anterior (1) em nicóis cruzados com substância neoformada isótropa.	59
Figura 65 – AM 2: Grão de quartzo policristalino (1) com substância neoformada amarela dourada a intruir fracturas (2). Luz paralela.....	59
Figura 66 – AM 2: Mesmo grão de quartzo (1) da fotografia anterior em nicóis cruzados. A substância neoformada é anisótropa (2).	59

Figura 67 – Difractograma da argamassa SEL 1 (Sé de Elvas). Cores: o registo a azul corresponde à fracção global e o registo a vermelho à fracção fina. Símbolos: M – mica, K – caulinite, Cl – clorite, Pa – plagioclase, F – feldspato alcalino, Q – quartzo, C – calcite.....	61
Figura 68 – Difractograma da argamassa SEL 2 (Sé de Elvas). Cores: o registo a azul corresponde à fracção global e o registo a vermelho à fracção fina. Símbolos: M – micas, Af – anfíbulas, Z – zeólitos, K – caulinite, Cl – clorite, Pa – plagioclase, F - feldspatos alcalinos, Hy – hidromagnesite, Q –quartzo, C – calcite, A – aragonite, D – dolomite, Ha – halite, H – hematite.	62
Figura 69 – Difractograma da fracção global da argamassa SEL 3ext (Sé de Elvas). Símbolos: G – gesso, Q – quartzo, C – calcite.	62
Figura 70 - Difractograma da argamassa SEL 3int (Sé de Elvas). Cores: o registo a azul corresponde à fracção global e o registo a vermelho à fracção fina. Símbolos: M – micas, Af – anfíbulas, Z – zeólitos, G – gesso, K – caulinite, Cl – clorite, Pa – plagioclase, F – feldspato alcalino, Q – quartzo, C – calcite, H – hematite, T – trona.....	63
Figura 71 – Difractograma da argamassa AM 1 (Castelo da Amieira do Tejo). Cores: o registo a azul corresponde à fracção global e o registo a vermelho à fracção fina. Símbolos: M – mica, Ch – carboaluminato de cálcio hidratado, K – caulinite, F – feldspato alcalino, Q – quartzo, C – calcite, D – dolomite, Mg – magnesite.....	63
Figura 72 – Difractograma da argamassa AM 2 (Castelo de Amieira do Tejo). Cores: o registo a azul corresponde à fracção global e o registo a vermelho à fracção fina. Símbolos: M – mica, K – caulinite, Hy – hidromagnesite, Q – quartzo, C – calcite, F – feldspato alcalino, D – dolomite, Mg – magnesite.....	64
Figura 73 – Curva de calibração que relaciona a proporção atómica Ca/(Ca+Mg) e o ângulo 2θ (considerando a radiação Kα do cobalto) da reflexão 104 da calcite.	64
Figura 74 – Termograma da argamassa SEL 1 (Sé de Elvas). O registo a preto corresponde à curva TG e a vermelho à curva DTG.	67
Figura 75 – Termograma da argamassa SEL 2 (Sé de Elvas). O registo a preto corresponde à curva TG e o vermelho à curva DTG.	67
Figura 76 – Termograma da argamassa SEL 3ext (Sé de Elvas). O registo a preto corresponde à curva TG e a vermelho corresponde à curva DTG.....	68
Figura 77 - Termograma da argamassa SEL 3int (Sé de Elvas). O registo a preto corresponde à curva TG e a vermelho à curva DTG.	68

Figura 78 - Termograma da argamassa AM 1 (Castelo de Amieira do Tejo). O registo a preto corresponde à curva TG e a vermelho à curva DTG.....	69
Figura 79 - Termograma da argamassa AM 2 (Castelo de Amieira do Tejo). O registo a preto corresponde à cura TG e a vermelho à curva DTG.....	69
Figura 80 – a) SEL 3: Substância neoformada no contacto plagioclase/ligante (1) e EDS correspondente de aluminosilicatos e/ou silicatos (com alumínio) de cálcio, ferro, potássio e magnésio; b) SEL 2: Feldspato alcalino (1) com substância neoformada no contacto mineral/ligante (2) e EDS correspondente dos aluminosilicatos e/ou silicatos (com alumínio) de magnésio, ferro, cálcio e sódio; c) SEL 2: Substância neoformada a intruir fractura de um grão de calcite e EDS corresponde à substância neoformada, silicatos (com alumínio) e/ou aluminosilicatos com, magnésio, ferro, cálcio e potássio.	73
Figura 81 – a) SEL 3: substância neoformada no interior de grão de quartzo (1) e EDS correspondente de silicatos (com alumínio) e/ou aluminosilicatos de cálcio com magnésio, ferro, potássio, e titânio; b) substância com as propriedades das neoformadas no ligante (1) e EDS correspondente de aluminosilicatos e/ou silicatos (com alumínio) de potássio, magnésio e sódio; c) produto cerâmico (1) e EDS correspondente a aluminosilicatos de ferro, magnésio, potássio, cálcio e titânio.	74
Figura 83 – AM 2: Substância neoformada no ligante (1) e EDS correspondente de aluminosilicatos de cálcio, magnésio e ferro.	75
Figura 86 – a) SEL 2: Quartzo alterado (1) com produto de reacção na interface com o ligante (2) e EDS correspondente de silicatos de magnésio com alumínio, potássio e cálcio; b) SEL 2: Cristais de aragonite no ligante e EDS correspondente.	78
Figura 88 – a) AM 2: Sulfato de sódio e potássio (1) no ligante e EDS correspondente; b) SEL 3: hidróxido de sódio (1) no ligante e EDS correspondente.	79
Figura 90 – a) SEL 3: Gesso (1) a cortar mica (2); b) EDS correspondente ao gesso; c) cristais de gesso no ligante da argamassa SEL 3; d) microtextura típica de um ligante de cal aérea. .	81

ÍNDICE DE QUADROS

	Pág.
Quadro 1 - Resultados da determinação do resíduo insolúvel (% massa)	43
Quadro 2 - Resultados da observação à lupa binocular	46
Quadro 3 – Resultados da petrografia qualitativa das argamassas da Sé de Elvas e do Castelo de Amieira do Tejo.....	51
Quadro 4 – Composição mineralógica qualitativa, obtida por DRX, das argamassas da Sé de Elvas. Símbolos: + + + proporção elevada, + + proporção média, + proporção baixa, Vtg vestígios, ? dúvidas na presença.....	65
Quadro 5 - Composição mineralógica qualitativa, obtida por DRX, das argamassas do Castelo de Amieira do Tejo. Símbolos: + + + proporção elevada, + + proporção média, + proporção baixa, Vtg vestígios.....	66
Quadro 6 – Valores de perda de massa (em %) das amostras da Sé de Elvas	70
Quadro 7 – Valores de perda de massa (em %) das amostras do Castelo de Amieira do Tejo	70
Quadro 8 - Composição elementar semiquantitativa obtida por EDS (% atómica).....	76
Quadro 9 – Composição simplificada e traço ponderal das argamassas estudadas.	88

CARACTERIZAÇÃO DE ARGAMASSAS DA IGREJA DE N^a SR^a DA ASSUNÇÃO (ELVAS) E DO CASTELO DE AMIEIRA DO TEJO (NISA)

PREÂMBULO

Neste relatório apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos no âmbito do trabalho de estágio dum aluna da Licenciatura de Engenharia Geológica da Universidade de Évora (UE), realizado no Núcleo de Materiais Metálicos do Departamento de Materiais com a colaboração do Departamento de Geociências da UE. Este trabalho inseriu-se no estudo “Desenvolvimento de métodos de caracterização química e microestrutural e de diagnóstico da patologia dos materiais”, Proc^o 0204/11/16163, incluído no projecto de investigação programada do LNEC para 2005 – 2008 “Qualidade dos Materiais”.

1 - INTRODUÇÃO

O estudo e caracterização de argamassas antigas tem sido, nos últimos anos, alvo de um notável interesse por parte de conservadores, restauradores e outros técnicos ligados à salvaguarda do património arquitectónico. O estudo de argamassas antigas permite, por um lado, avaliar a sua composição e propriedades fornecendo informações acerca da história dos edifícios, especialmente no que concerne à época, contexto, técnicas de construção, eventuais reparações e processos de degradação. Por outro lado, a produção de argamassas de substituição ou de reparação depende da informação adquirida sobre a composição das argamassas originais, sendo fundamental para garantir a compatibilidade com as preexistentes [Candeias *et al.*, 2005]. Os materiais actualmente utilizados na construção exibem, muitas vezes, incompatibilidade com os antigos. Conhecem-se vários casos de danos causados em edifícios históricos devido ao uso de cimento nos trabalhos de restauro, porque o cimento é demasiado resistente, rígido e impermeável [Callebaut *et al.*, 2001]. O cimento pode também conter maior quantidade de sais solúveis, normalmente nocivos. Estes sais não só produzem camadas inestéticas como também podem desenvolver tensões de cristalização suficientemente elevadas para produzir facturação [Callebaut *et al.*, 2001]. O estudo da natureza dos materiais utilizados no fabrico das argamassas de determinado edifício antigo,

permite então fornecer os dados científicos necessários à formulação de argamassas de substituição compatíveis, constituindo um contributo para a preservação do património arquitectónico.

1.1 - Objectivos do trabalho

Neste trabalho definiram-se os seguintes objectivos:

- 1) Avaliar o contributo do estudo petrográfico macroscópico e microscópico na caracterização de argamassas antigas numa perspectiva de complementaridade com outras técnicas de caracterização.

- 2) Caracterizar as argamassas da Igreja de Nossa Senhora da Assunção ou Sé de Elvas e do Castelo da Amieira do Tejo, por estudo petrográfico macroscópico e microscópico e outras metodologias de caracterização, nomeadamente análise química por via húmida, difracção de raios – X, análise termogravimétrica e microscopia electrónica de varrimento.

- 3) Procurar uma relação entre os materiais geológicos utilizados no fabrico das argamassas estudadas e a envolvente geológica dos monumentos, *i.e.*, determinar tanto quanto possível a proveniência das matérias-primas, permitindo um maior conhecimento da sua natureza e contribuindo para a compreensão das relações que os povos estabeleciam com os recursos geológicos das regiões onde se instalavam.

1.2 - Aplicação da petrografia óptica ao estudo de argamassas antigas

A petrografia é o ramo da petrologia que tem por objecto o estudo descritivo e sistemático com várias escalas (*e.g.* macroscópica – amostra de mão e lupa binocular, microscópica – microscópio óptico de transmissão) das rochas. A petrografia óptica, desenvolveu-se a partir de meados do século XIX, após H. C. Sorby ter inventado um método de preparar lâminas de rochas tão finas que permitiam a passagem da luz e, portanto, podiam ser objecto de observação microscópica por transmissão [Gass, 1971].

A análise petrográfica de argamassas antigas desenvolveu-se na segunda metade do século XX. Actualmente utiliza-se em diversos países como técnica complementar de caracterização de argamassas antigas. Relativamente à sua aplicação em Portugal, as referências existentes são ainda muito escassas [Fernandes *et al.*, 2004; Candeias *et al.*, 2005]. Espera-se que este trabalho e os demais constituam um incentivo ao desenvolvimento de trabalhos posteriores sobre a aplicação sistemática desta técnica na caracterização de materiais de construção, em particular, argamassas e betões.

A análise petrográfica permite identificar os minerais, fragmentos líticos e outros materiais, como por exemplo, produtos cerâmicos (pozolanas artificiais) presentes no agregado e respectiva morfologia [Baronio *et al.*, 1997; Riccardi *et al.*, 1998; Moropoulou *et al.*, 1999; Sabbioni *et al.*, 2001]. Relativamente ao ligante é possível observar o grau de cristalização [Callebaut *et al.*, 2001), o grau de homogeneidade, a porosidade, a presença ou ausência de microfracturação (muitas vezes devida ao processo de endurecimento) e a presença ou ausência de nódulos de cal [Elsen *et al.*, 2004]. É possível reconhecer a presença de substâncias de neoformação e estudar as suas propriedades ópticas: produtos de reacção entre grãos de agregado e ligante e sais [Baronio *et al.*, 1997; Sabbioni *et al.*, 2001; Callebaut *et al.*, 2001]. Pode também observar-se o grau de homogeneidade na distribuição de agregado e o estado de alteração dos materiais pétreos presentes e mudanças de algumas propriedades ópticas do ligante induzidas pela presença de pozolanas [Cultrone *et al.*, 2005]. Através da contagem de pontos podem obter-se dados quantitativos determinando a percentagem relativa dos constituintes identificados, como por exemplo a razão agregado/ligante [Schouenborg *et al.*, 1993; Elsen *et al.*, 2004]. Esta análise é particularmente importante nos casos em que a estimativa do teor de agregado, recorrendo a resultados do ataque com ácidos, pode ser significativamente falseada pela presença de carbonatos no agregado. Por último, após a identificação dos minerais e rochas presentes na argamassa pode determinar-se a sua origem geológica, *i.e.*, a região ou tipo de afloramentos de onde os materiais utilizados no fabrico das argamassas foram extraídos (Candeias *et al.*, 2005).

2 - METODOLOGIAS DE CARACTERIZAÇÃO DE ARGAMASSAS E DE DIAGNÓSTICO DAS CAUSAS DE DEGRADAÇÃO

2.1 - Análise química por via húmida

A análise química é a determinação, total ou parcial, da composição química, qualitativa ou quantitativa, de uma substância ou mistura de substâncias. Este conceito, muito vasto, inclui um número elevado de ensaios químicos com objectivos diversos. Neste trabalho, o objectivo da análise química por via húmida é separar o ligante do agregado de natureza não carbonatada e estimar as respectivas proporções. Utilizam-se ácidos diluídos, de modo a solubilizar os compostos solúveis, obtendo-se então uma fracção insolúvel que traduz o teor de agregado não carbonatado na amostra. Esta fracção, designada por resíduo insolúvel, é posteriormente submetida à análise granulométrica e à observação com lupa binocular.

Esta técnica, bastante simples, possui uma limitação: a razão ligante/agregado pode ser falseada pela presença no agregado de carbonatos e/ou outros minerais parcialmente ou totalmente solúveis naqueles ácidos.

2.2 - Observação à lupa binocular

A observação à lupa binocular permite identificar alguns minerais e rochas ou o grupo a que pertencem e examinar macroscopicamente o seu estado de alteração. Possibilita ainda a análise de texturas na superfície dos grãos do agregado e a observação de algumas das suas características gerais, como o grau de rolamento e esfericidade. Sendo uma técnica relativamente expedita e pouco dispendiosa, é especialmente útil nas fases preliminares de um estudo, pois possibilita uma primeira caracterização geral dos materiais geológicos (rochas, sedimentos). As propriedades utilizadas na identificação de minerais com a lupa binocular são as mesmas que se utilizam em amostras de mão: cor, transparência, brilho, clivagem, fractura e dureza. Estas propriedades, à excepção da clivagem e dureza, são de natureza exclusivamente qualitativa e um pouco ambíguas, já que a sua descrição depende da acuidade visual do observador.

A cor é facilmente identificada e constitui, frequentemente, a mais evidente característica do mineral. Para alguns minerais é específica e serve como critério de distinção. Isoladamente, não permite identificar a maioria dos minerais, já que é uma propriedade que apresenta grande variabilidade dentro da mesma espécie mineral e minerais diferentes podem possuir cores idênticas.

A transparência refere-se ao grau de opacidade de um mineral. O brilho, é consequência da forma como a superfície do mineral reflecte a luz, e relativamente a esta propriedade os minerais dividem-se em dois grupos: com brilho metálico e com brilho não metálico. Dentro do grupo dos minerais de brilho não metálico, são habitualmente utilizadas as seguintes subdivisões: vítreo, semelhante ao brilho do vidro; resinoso, com aparência de resina; com brilho de pérola, usualmente observado em superfícies de clivagem; gorduroso, possui um brilho idêntico ao óleo; sedoso, semelhante ao brilho da seda e adamantino, excepcionalmente brilhante como o diamante.

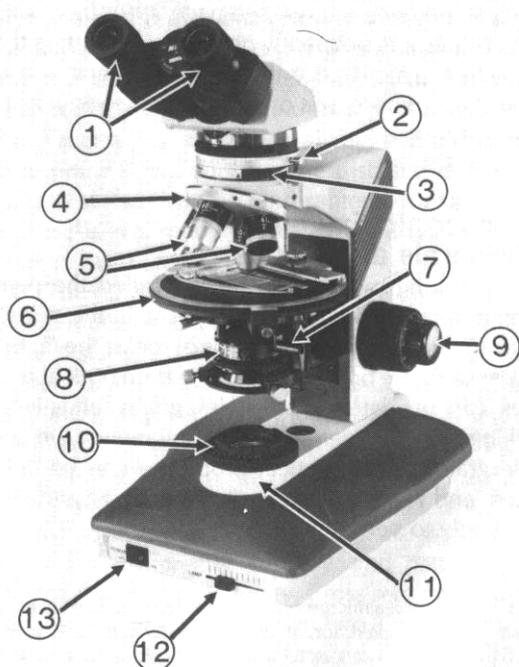
A clivagem é a propriedade de um mineral se fracturar segundo superfícies planas e paralelas que correspondem a superfícies perpendiculares a direcções de coesão muito baixa. É uma propriedade penetrativa e as superfícies de clivagem são sempre paralelas a faces reais ou possíveis do cristal. A caracterização completa da clivagem de um mineral deve indicar o seu grau de perfeição e o símbolo da forma cristalográfica, a cujas faces as superfícies de clivagem são paralelas. Muitas vezes a clivagem é designada pelo nome dessa forma cristalográfica, por exemplo, clivagem romboédrica ou octaédrica. [Figueiras, 2000]. A fractura geralmente não segue uma direcção cristalográfica particular, e não ocorre ao longo de planos de clivagem [Klein, 1999]. Com a lupa binocular é possível observar, a presença ou ausência de clivagem, o número de direcções e fazer uma estimativa aproximada do ângulo que formam estas direcções e caracterizar os planos de fractura. Os planos de clivagem apresentam-se como superfícies regulares e ligeiramente mais brilhantes.

A dureza (H) relaciona-se com a resistência mecânica de um mineral ao ser riscado. Para determinar a dureza utiliza-se uma série de 10 minerais, escala de Mohs, que permite atribuir um valor numérico (de 1 a 10) à dureza de um mineral por comparação com os minerais da série. Nesta escala, os minerais estão colocados por ordem crescente de dureza, do menos

duro – o talco (H=1), ao mais duro – o diamante (H=10), passando pela calcite (H=3), ortoclase (H=6), quartzo (H=7), entre outros. A possibilidade de determinar a dureza em partículas de pequenas dimensões é muito limitada.

2.3 - Microscopia de transmissão

O microscópio petrográfico (figura 1) é um microscópio adaptado à observação de substâncias transparentes onde a cristalinidade é um factor importante. Essa adaptação consiste essencialmente na utilização de luz polarizada por meio de dois polarizadores situados abaixo (polarizador) e acima (analisador) da lâmina delgada a observar, de uma lente condensadora que permite a observação em luz convergente e na possibilidade de rodar a platina.



1. Oculares.
2. Analisador.
3. Orifício de introdução das lâminas anisótropas auxiliares.
4. Revolver das objectivas.
5. Objectivas.
6. Platina rotativa.
7. Alavanca para ligar as lentes do condensador.
8. Polarizador.
9. Parafusos de focagem.
10. Diafragma.
11. Lâmpada.
12. Botão para regular a intensidade da luz.
13. Botão para ligar/desligar.

Figura 1 – Microscópio petrográfico, *in Klein & Hurlbut., 1999.*

A identificação dos minerais de uma amostra resulta da sua observação em três configurações do microscópio distintas: luz paralela, polaróides cruzada e luz convergente. Estes três modos de observação correspondem a condições diferentes e cada um deles adapta-se à determinação de grupos de propriedades ópticas relacionadas entre si.

Nas observações em luz paralela, os minerais são iluminados por um feixe paralelo de luz, polarizada devido à acção do polarizador. Este modo de observação é o indicado para o estudo das propriedades ópticas, comuns a substâncias isotrópicas e anisótropas. As observações entre polarizadores cruzados são feitas com a inserção de outro polarizador (analisador), o que sujeita a luz emergente da lâmina delgada a uma segunda polarização, segundo uma direcção perpendicular à permitida pelo primeiro polarizador. Deste modo observam-se efeitos, relacionados com a dupla refacção da luz, característica das substâncias anisótropas. Nas observações em luz convergente, a iluminação dos minerais é feita com inserção da lente frontal do condensador, do analisador e da lente de Amici-Bertrand. Esta forma de observação permite estudar a variação das propriedades ópticas com a direcção de propagação da luz.

Quanto ao comportamento óptico os minerais, inicialmente, dividem-se em dois grupos: minerais opacos e minerais diáfanos. Os minerais opacos quando observados em lâmina delgada, absorvem ou reflectem totalmente a luz neles incidente. Aparecem, portanto, no campo do microscópio como manchas escuras sem características distintivas, a não ser a forma das suas silhuetas. O estudo destes minerais exige observações em luz reflectida (microscópio metalográfico). Os minerais diáfanos são capazes de transmitir a luz neles incidente, aparecendo iluminados no campo do microscópio. Podem ainda ser opticamente designados por isotrópicos ou anisótropos. Nos minerais isotrópicos (minerais que cristalizam no sistema cúbico) todos os grãos aparecem como manchas negras, quando observados em polaróides cruzados, qualquer que seja a posição da platina. Este fenómeno, conhecido por extinção permanente, deve-se à absorção total por parte do analisador da luz transmitida pelo mineral. A maioria das secções dos minerais anisótropos não sofre extinção permanente com a inserção do analisador. Verificam-se em cada grão, ao rodar a platina, extinções momentâneas separadas de 90°.

As propriedades observáveis em luz paralela são: o hábito cristalino, a clivagem, a forma cristalina, a diafanidade, a cor, o pleocroísmo e o índice de refacção e relevo.

Dá-se o nome de hábito de um cristal ao seu aspecto geral e ao aspecto assumido normalmente pelos seus agregados cristalinos. Os diferentes hábitos produzem em lâmina

delgada silhuetas características que permitem identificá-los mais ou menos facilmente. Por exemplo: os cristais de um mineral de hábito isométrico apresentam secções equidimensionais; quando se observam alguns cristais equidimensionais, com outros de secção rectangular, e o diâmetro dos primeiros é da mesma ordem de grandeza da menor dimensão dos cristais de secção alongada, o hábito é prismático; se aparecem secções idênticas às dos cristais prismáticos, mas o diâmetro das secções transversais é sensivelmente igual à maior dimensão das secções longitudinais, o mineral tem um hábito tabular.

A clivagem, já definida na secção 2.2, em lâmina delgada, denuncia-se pela presença de um ou mais conjuntos de linhas paralelas que cortam o mineral. Estas linhas são tanto mais rectilíneas e finas quanto mais perfeita é a clivagem. Um mineral pode ter uma ou mais direcções de clivagem e neste caso, a determinação do ângulo entre as clivagens, pode ser importante para a sua identificação.

Uma forma cristalina é um conjunto de faces relacionadas entre si pela simetria. As formas cristalinas não são, em regra, reconhecíveis em lâmina delgada. No entanto, é possível saber se o cristal possui faces bem formadas, isto é, se é euédrico ou anédrico. Os cristais euédricos apresentam-se em lâmina delgada como uma área limitada por uma linha poligonal formada pelos traços das faces. Os cristais anédricos, pelo contrário, possuem limites irregulares. Existe ainda o caso intermédio dos cristais subeuédricos [Figueiras, 2000].

A diafaneidade pode variar entre a transparência total e a quase opacidade. Pode ser afectada pela presença de inclusões abundantes ou por fenómenos de alteração, ambas as situações actuam no sentido de diminuição da diafaneidade.

A cor que se observa, em lâmina delgada é devida à absorção diferencial dos vários comprimentos de onda da luz branca pelo mineral. É geralmente diferente da cor em amostra de mão, devido especialmente às pequenas espessuras envolvidas na absorção microscópica (habitualmente observa-se uma fatia de 0.03 mm de espessura). Embora a cor, como já se referiu, seja uma característica mais ou menos variável dentro de cada espécie mineral, ela é contudo importante na identificação microscópica de algumas delas.

O pleocroísmo é a variação de cor dos minerais com a orientação da polarização da luz relativamente às suas direcções cristalográficas. Esta propriedade é comum a todos os minerais anisótropos, embora muitas vezes seja tão fraca que não é detectável em lâmina delgada. Na prática, a variação da orientação da polarização da luz consegue-se rodando a platina. Se o pleocroísmo é fraco, mas ainda detectável, é preferível rodar o polarizador, sendo assim possível observar a mudança de cor livre da perturbação introduzida pela rotação da lâmina delgada. Quando a variação de cor é visível em lâmina delgada o mineral considera-se pleocróico.

O índice de refacção de uma substância é a razão entre as velocidades de propagação da luz no vazio e nessa substância. No estudo microscópico de rotina recorre-se a uma estimativa grosseira do índice de refacção baseada na observação do relevo e das orlas, ou linhas de Becke. O relevo é um fenómeno visível sempre que um corpo transparente se encontra mergulhado num meio transparente de índice de refacção diferente. Quanto maior for a diferença entre os índices de refacção das duas substâncias, mais sobressairão os contornos e os detalhes da superfície do corpo mergulhado, *i.e.*, maior será o seu relevo.

Quando o índice de refacção do mineral é próximo do índice de refacção do meio circundante, os seus cristais têm contornos pouco nítidos. A indicação grosseira fornecida pelo relevo pode ser constringida pela observação das orlas de Becke. Uma orla de Becke é uma linha luminosa de fraca intensidade nos contactos entre meios de índices de refacção diferentes, *i.e.*, contactos entre minerais diferentes ou entre minerais e o meio circundante. Devem-se a fenómenos de reflexão total nas superfícies de contacto dos diferentes minerais para as quais a incidência da luz se faz segundo um ângulo superior ao ângulo limite. As orlas de Becke têm a propriedade de se deslocarem para dentro do meio de maior índice de refacção ao desfocar ligeiramente a lâmina delgada por afastamento da platina da objectiva. É então teoricamente possível seriar os minerais presentes numa lâmina delgada por ordem de índice de refacção crescente e colocar o meio envolvente (habitualmente bálsamo do Canadá) no interior dessa série na posição que lhe corresponde.

As observações entre polarizadores cruzados (polarizador e analisador), permitem caracterizar a anisotropia óptica dos minerais. A caracterização é feita com base nos índices de refacção:

um estudo óptico completo permite determinar qual a diferença máxima entre os índices de refração (birrefringência), como o seu valor varia com a direcção (determinação do tipo de indicatriz óptica) e a orientação óptica, *i.e.*, as relações geométricas existentes entre as direcções ópticas principais e os eixos cristalográficos [Figueiras, 2000].

Um mineral opticamente anisótropo decompõe a luz polarizada incidente em dois feixes de luz, vibrando em duas direcções mutuamente perpendiculares. Essas direcções de vibração são determinadas pela posição da indicatriz óptica do mineral, representada por um sólido geométrico. Existem dois tipos de indicatriz óptica: elipsóide de revolução (figura 2), para os minerais uniaxiais e elipsóide escaleno (figura 3), para os minerais biaxiais. No primeiro tipo de indicatriz óptica, o eixo n_e coincide com o eixo principal de simetria. O eixo n_o , perpendicular ao eixo n_e é o raio da secção circular. Os minerais que cristalizam no sistema trigonal, hexagonal e tetragonal têm este tipo de indicatriz. No segundo, existem três eixos principais perpendiculares entre si e de grandezas diferentes: o maior (n_γ), o menor (n_α) e o intermédio (n_β). Uma característica importante deste elipsóide é a existência de duas secções circulares que se intersectam segundo (n_β) e se dispõem simetricamente em relação aos dois outros eixos principais. Os cristais dos sistemas ortorrômbico, monoclinico e triclinico possuem este tipo de indicatriz, coincidindo os seus eixos principais com os eixos de simetria, sempre que estes existam.

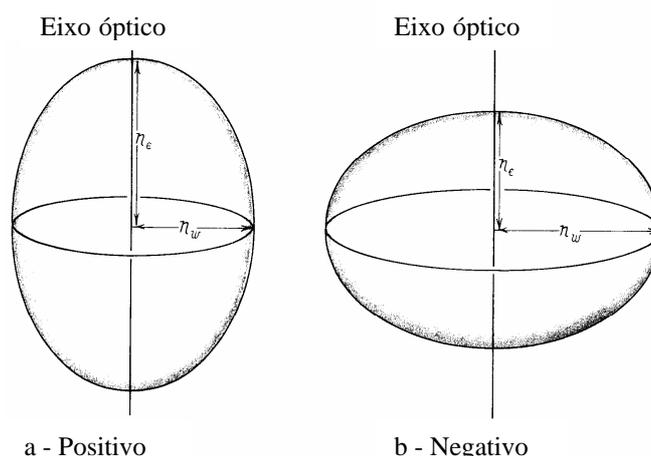


Figura 2 – Indicatriz óptica dos minerais uniaxiais – elipsóide de revolução. *Modificado a partir de Phillips, 1971*

Tomar uma secção de um mineral (*i.e.* uma lâmina delgada) pode ser interpretada como tomar uma secção do elipsóide. Assim, as direcções de vibração permitidas na lâmina delgada coincidem com os eixos de uma elipse que é uma secção do elipsóide e os respectivos índices de refacção são proporcionais ao comprimento do semi-eixo dessa elipse.

No caso particular da propagação da luz ocorrer perpendicularmente a uma secção circular do elipsóide, a luz atravessa o mineral com birrefrangência zero, *i.e.*, o mineral comporta-se como isotrópico. As direcções de propagação perpendiculares a secções circulares da indicatriz designam-se por eixos ópticos. Quando a indicatriz óptica é um elipsóide de revolução (figura 2), existe apenas uma secção circular e consequentemente apenas um eixo óptico (minerais uniaxiais). Quando a indicatriz óptica é um elipsóide escaleno (figura 3), existem duas secções circulares e dois eixos ópticos (minerais biaxiais) contidos no plano formado pelos eixos n_γ e n_α .

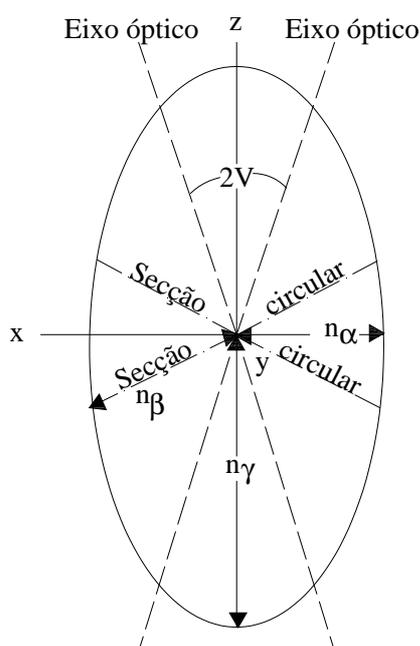


Figura 3 – Indicatriz óptica dos minerais biaxiais. – Projecção no plano xz de um elipsóide escaleno. *Modificado a partir de Phillips, 1971.*

A determinação da birrefrangência ao microscópio baseia-se na observação dos efeitos produzidos na luz pela existência de dois índices de refacção principais no mineral. Tendo em conta que o índice de refacção é inversamente proporcional à velocidade de propagação

da luz, um mineral anisótropo é atravessado por dois feixes de luz que se propagam a velocidades diferentes. Chama-se atraso ao retardamento (medido no ar após a travessia do mineral) sofrido pelo raio mais lento em relação ao raio mais rápido. Em consequência do atraso, os feixes emergentes da lâmina delgada não se encontram em fase e, portanto, o feixe que resulta da sua interferência forçada pela inserção do analisador possuirá características dependentes dessa diferença de fase. No caso da luz branca, cada comprimento de onda específico terá uma diferença de fase particular e portanto um comportamento no analisador que diferirá dos outros: alguns serão extintos, outros totalmente transmitidos, outros ainda serão transmitidos com maior ou menor intensidade. Consequentemente a luz transmitida pelo analisador não é branca porque lhe falta parte do espectro. A essa cor que resulta da acção do analisador dá-se o nome de tinta de polarização ou tinta de interferência. A tinta de polarização depende, pois, exclusivamente do valor do atraso, que por sua vez é função da espessura da lâmina (normalizado) e da birrefringência – diferença entre os índices de refração máximo e mínimo ($n_\gamma - n_\alpha$ ou $n_e - n_\omega$). Para a determinação prática da birrefringência utiliza-se o quadro de Michel-Lévy (figura 4) em cujas abcissas figuram os valores do atraso e as tintas de polarização correspondentes, em ordenadas estão os valores da espessura da lâmina. A birrefringência é dada neste quadro pelo valor correspondente à linha oblíqua que passa pelo ponto cuja abcissa é o valor do atraso determinado experimentalmente e cuja ordenada é o valor da espessura da lâmina.

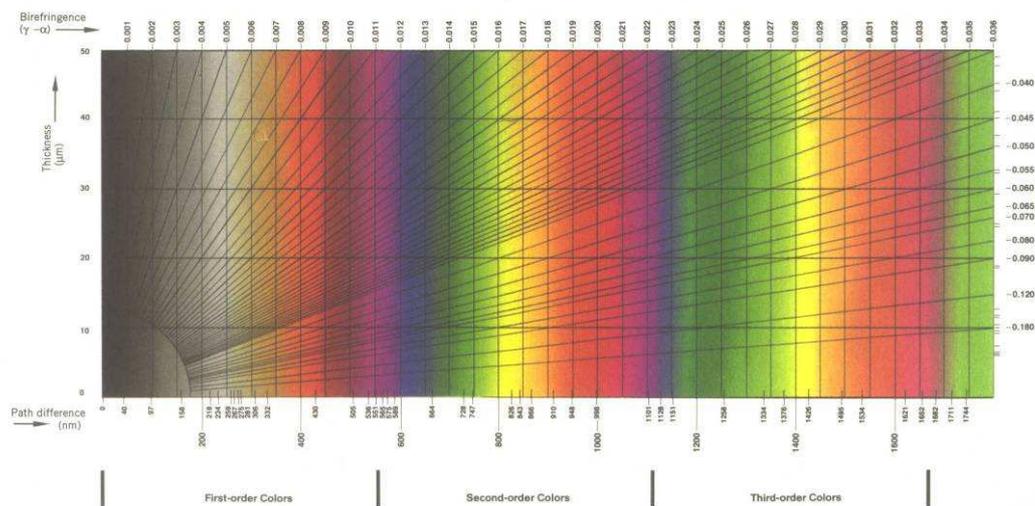


Figura 4 – Quadro de Michel-Lévy, *in Klein & Hurlbut Jr., 1999.*

Para atrasos superiores a 550 nm repetem-se as tintas de polarização, com diferentes intensidades. Assim, face a uma dada tinta de polarização, pode não ser imediatamente óbvio qual o atraso que lhe deu origem. É então necessário utilizar lâminas anisótropas auxiliares (habitualmente lâmina de gesso), cuja função é introduzir um atraso suplementar conhecido, transformando a tinta de polarização noutra que seja identificável visualmente com facilidade. A lâmina de gesso introduz um atraso constante de valor conhecido – 550 nm. A este atraso corresponde uma tinta de polarização roxa, denominada tinta sensível de 1ª ordem por causa da sensibilidade do olho humano a variações mínimas desta cor. Para atrasos superiores a 1100 nm, a lâmina de gesso não produz resultados conclusivos e recorre-se à cunha de quartzo. Esta introduz atrasos variáveis devido à sua espessura não constante.

Na identificação de minerais em lâmina delgada, surge por vezes a necessidade de determinar quais as relações angulares entre os eixos principais da indicatriz óptica e os eixos cristalográficos, isto é, a sua orientação óptica. Esta determinação óptica pode ser um trabalho muito árduo, porque implica a identificação rigorosa dos eixos cristalográficos do mineral e das direcções principais da respectiva indicatriz óptica. Por isso, no trabalho de rotina, o que se faz normalmente é determinar apenas alguns ângulos de extinção: ângulos entre as direcções de vibração da luz no cristal e direcções cristalográficas de referência que sejam visíveis ao microscópio. As direcções de referência habitualmente utilizadas são: o alongamento de cristais euédricos, planos de clivagem e planos de macla. Uma macla é um cristal único composto por duas ou mais partes, em que a posição estrutural de cada parte é simétrica das adjacentes [Battey, 1981 *apud* Figueiras 2000]. Estas diferenças de orientação são denunciadas por posições de extinção diferentes das várias partes da macla. Um cristal apresenta extinção recta quando o seu ângulo de extinção é zero, e extinção oblíqua em todos os outros casos. Quando as direcções de vibração da luz no cristal bissectam os ângulos formados por duas direcções de referência e consequentemente são iguais entre si os ângulos de extinção medidos em relação a cada uma delas, a extinção diz-se simétrica.

As observações em luz convergente permitem determinar o tipo de indicatriz óptica e o sinal óptico. Quando se ilumina um mineral com luz convergente, a direcção de propagação é diferente para cada raio de luz e, portanto, o mineral apresenta um comportamento óptico particular para cada um dos raios. É possível fazer uma síntese desses comportamentos no

campo do microscópio, mediante a utilização da lente de Amici-Bertrand, com os polarizadores cruzados e uma objectiva de grande ampliação: obtém-se uma figura (a figura de interferência) em que cada ponto representa um dos raios do feixe convergente [Figueiras, 2000].

A forma da figura de interferência depende do tipo de indicatriz óptica: elipsóide de revolução (figura 2) ou elipsóide escaleno (figura 3). Os minerais que têm o primeiro tipo de indicatriz exibem figuras uniaxiais e os que têm indicatriz do segundo tipo figuras biaxiais.

A figura de interferência uniaxial (minerais uniaxiais) é constituída por uma cruz de extinção negra, com dois braços paralelos aos fios do retículo. O raio luminoso que atravessa o mineral segundo o eixo óptico emerge no cruzamento dos braços da cruz que, por isso, é um ponto de extinção permanente. Quando o eixo óptico está vertical, a figura aparece centrada no cruzamento dos fios do retículo (figura 5a). À medida que a inclinação do eixo óptico aumenta, a figura aparece cada vez mais descentrada podendo o ponto correspondente ao eixo óptico sair do campo visual do microscópio, sendo designado por figura descentrada (figura 5b). A rotação da platina não afecta a forma da figura uniaxial. No entanto as figuras descentradas deslocam-se paralelamente a si próprias com a rotação da platina, descrevendo o seu centro uma trajectória circular à volta do cruzamento dos fios do retículo. Quando o eixo óptico se encontra próximo da horizontal, a figura de interferência degenera, os braços da cruz aparecem e desaparecem rapidamente no campo visual com rotações muito pequenas da platina. A estas figuras dá-se o nome de figuras relâmpago.

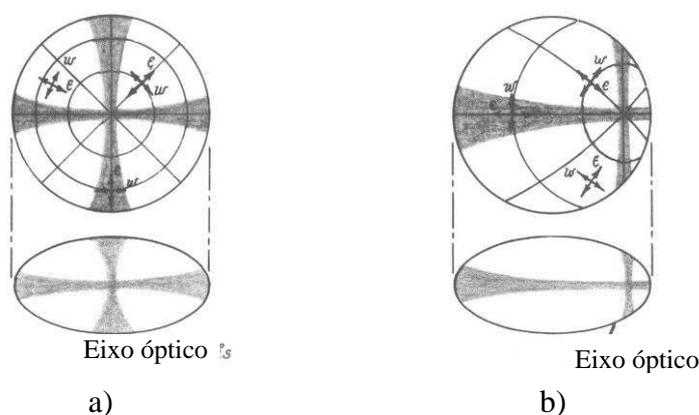


Figura 5 – Figuras de interferência uniaxiais (centrada – A, descentrada – B). *Modificado a partir de Phillips, 1971.*

As figuras de interferência dos minerais biaxiais (figuras biaxiais) têm dois pontos de extinção permanente. Quando o plano axial (plano definido pelos dois eixos ópticos) está paralelo a um dos fios do retículo, observa-se uma cruz semelhante à da figura uniaxial (figura 6b), centrada na bissectriz dos dois eixos ópticos. Rodando a platina, a cruz degenera e aparecem duas isógiras hiperbólicas separadas, que se afastam progressivamente uma da outra à medida que a rotação aumenta. O afastamento máximo dá-se com o plano axial a 45° dos fios do retículo: nessa altura, os vértices das isógiras coincidem com os pontos de emergência dos dois eixos ópticos (figura 6a).

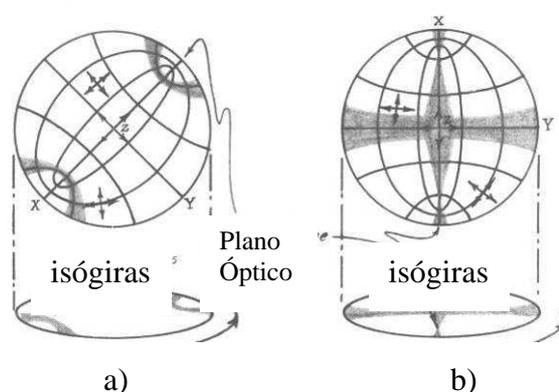


Figura 6 – Figura de bissectriz aguda centrada. *Modificado a partir de Phillips, 1971.*

As figuras biaxiais podem apresentar vários aspectos diferentes consoante a orientação da indicatriz óptica em relação ao observador. O aspecto que foi descrito ocorre quando a bissectriz do ângulo agudo entre os eixos ópticos (ângulo $2V$ da figura 3) está vertical ou quase. Estas figuras denominam-se figuras de bissectriz aguda (figura 6). Quando a bissectriz do ângulo obtuso entre os eixos ópticos se encontra perto da vertical, o cristal exhibe uma figura de bissectriz obtusa. O seu aspecto é semelhante ao da figura de bissectriz aguda com a diferença que o afastamento entre os pontos correspondentes aos eixos ópticos é maior, saindo estes, em geral, fora do campo do microscópio. Nas secções menos birrefringentes é possível observar figuras de eixo óptico: um ponto de extinção permanente perto do cruzamento dos fios do retículo e uma isógira que gira sobre si própria com a rotação da platina; a outra isógira e o outro eixo óptico só aparecem nas extremidades do campo visual se o ângulo $2V$ for suficientemente pequeno. Se os dois eixos ópticos estiverem horizontais obtém-se uma figura semelhante à figura relâmpago – figura de normal óptica centrada.

Numa indicatriz uniaxial podem ocorrer dois casos: $n_e > n_o$ ou $n_e < n_o$. No primeiro caso diz-se que o sinal óptico é positivo (figura 2a) e no segundo que o sinal óptico é negativo (figura 2b). A determinação prática do sinal óptico faz-se introduzindo a lâmina de gesso, depois de se obter a figura de interferência (figura 7a). Observa-se um aumento do atraso no primeiro e terceiro quadrantes se $n_e > n_o$ (figura 7b) ou no segundo e quarto quadrantes se $n_e < n_o$ (figura 7c). Quando a figura está muito descentrada é necessário deduzir, através da observação do movimento dos braços da cruz, provocados pela rotação da platina, qual o quadrante (ou quadrantes) que está a ser observado.

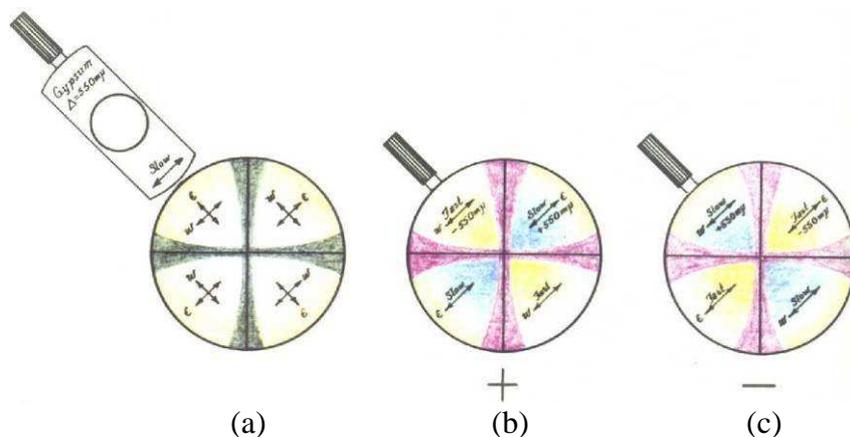


Figura 7 – Determinação do sinal óptico em figuras de interferência uniaxiais centradas. *Modificado a partir de Phillips, 1971.*

Na indicatriz biaxial os eixos principais n_γ e n_α e os eixos ópticos estão contidos no mesmo plano (plano axial), sendo o eixo principal n_β perpendicular a esse plano (normal óptica). Os dois eixos definem entre si dois ângulos, um agudo e um obtuso. Um mineral tem sinal óptico positivo se a bissetriz do ângulo agudo dos dois eixos ópticos (ângulo $2V$) for o eixo n_γ . Caso essa bissetriz coincida com n_α o sinal óptico é negativo. Introduzindo a lâmina de gesso (figura 8a), se as tintas de polarização descem na convexidade e sobem na concavidade o mineral é biaxial positivo (figura 8b), se as tintas de polarização sobem na convexidade e descem na concavidade o mineral é biaxial negativo (figura 8c).

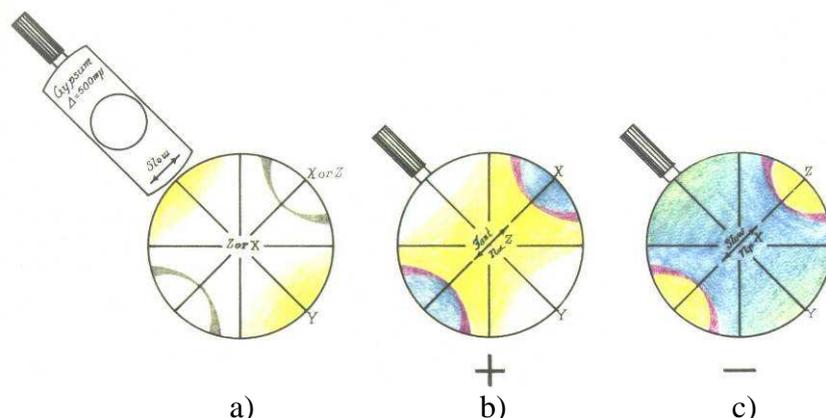


Figura 8 – Determinação do sinal óptico em figuras de interferência de bissectriz aguda centradas. *Modificado a partir de Phillips, 1971.*

A preparação de amostras para observação ao microscópio petrográfico pode ser feita de duas maneiras: montagem de fragmentos de minerais em óleos de imersão e montagem de uma secção fina da amostra sobre uma lâmina de vidro. A preparação com óleos de imersão é habitualmente utilizada na identificação sistemática de minerais individuais e pode ser temporária ou definitiva. As lâminas delgadas são preparações definitivas normalmente usadas no estudo de rochas [Phillips, 1971].

Todos os conceitos de Cristalo-óptica descritos se encontram vastamente documentados em manuais de Mineralogia. Uma descrição mais completa e pormenorizada pode encontrar-se em *e.g.* Phillips (1971); Figueiras (2000) e Klein & Hurlbut (1999). No âmbito deste trabalho a microscopia de transmissão utilizou-se na análise petrográfica microscópica de argamassas antigas.

2.4 - Diffractometria de raios X

Os raios X produzem-se quando átomos de um metal são bombardeados por electrões com elevada energia cinética. Um tubo de produção de raios X é constituído por um filamento e por um anticátodo encerrados num recipiente, constituindo, no conjunto, uma ampola de raios X. O filamento, quando aquecido pela passagem de uma corrente eléctrica, emite electrões. Em resultado da diferença de potencial criada entre filamento e o anticátodo, os electrões são acelerados a grande velocidade e bombardeiam o anticátodo, onde são desacelerados, em

consequência de choques com os átomos daquele. Se a sua paragem for imediata e toda a sua energia se converter em raios X, o comprimento de onda (λ) destes é dado pela equação:

$$\lambda_0 = \frac{hc}{eV}$$

Sendo h a constante de Planck, c a velocidade da luz, e a carga do electrão, V a diferença de potencial, em quilovolts, entre filamento e anticátodo. No entanto, a energia cinética do electrão é apenas dissipada após mais de um choque com átomos do anticátodo, resultando a emissão de raios X com um comprimento de onda superior a λ . Os raios X produzidos abrangem, conseqüentemente, uma gama contínua de comprimentos de onda, a partir de um dado valor mínimo que apenas depende da diferença de potencial aplicada. Esta radiação é designada por “branca”, por analogia com a luz branca do espectro visível. Em sobreposição à radiação “branca”, ocorre radiação de comprimento de onda bem definido e com intensidade muito superior àquela (figura 9). Tal radiação tem um comprimento de onda que depende da natureza do metal no anticátodo, pelo que se designa radiação característica. Esta gera-se por um processo distinto do que origina a radiação “branca”. Se a energia do electrão acelerado é suficientemente grande, um dos electrões de uma orbital interna de um átomo do elemento bombardeado pode ser expulso desse átomo. Este torna-se instável e um electrão de uma orbital mais externa do mesmo átomo pode ir ocupar a lacuna electrónica, a diferença de energia entre os dois estados electrónicos é emitida sob a forma de raios X (figura 10). O comprimento de onda (λ) da radiação emitida é dado pela expressão:

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E}$$

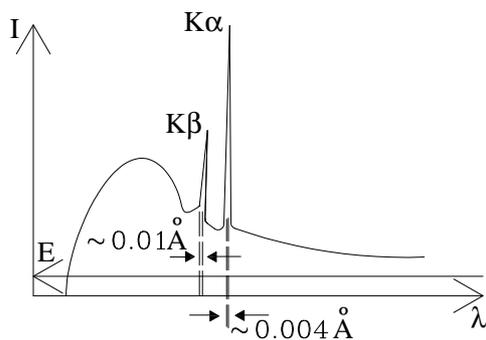


Figura 9 – Espectro de raios X, com indicação das linhas características que se sobrepõem ao espectro contínuo. *Modificado a partir de Borges, 1980.*

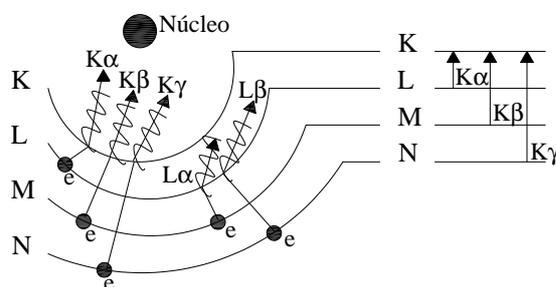


Figura 10 – Diagrama das transições de electrões e correspondentes radiações características. *Modificado a partir de Borges, 1980.*

Sendo ΔE a energia libertada, i.e., a diferença entre as energias dos níveis energéticos (orbitais), inicial e final, do electrão deslocado dentro do átomo. Para cada elemento, as diversas radiações características são descritas com símbolos em que a primeira letra indica a orbital onde ocorreu a lacuna electrónica no átomo excitado. A lacuna electrónica é preenchida por um electrão de uma orbital mais energética, esta transição electrónica é mais provável se o estado inicial e final do electrão forem próximos. A lacuna criada neste será, por sua vez, preenchida por um electrão da orbital seguinte e assim sucessivamente, até que o átomo regresse ao seu estado fundamental [Borges, 1980].

As transições electrónicas da orbital L para a orbital K produzem radiação $K\alpha$, da orbital M para a orbital K, radiação $K\beta$, da orbital M para a L, radiação $L\alpha$ e da orbital N para a L, radiação $L\beta$ (figura 10). O pico $K\beta$ pode eliminar-se com filtro apropriado, obtém-se então, um comprimento de onda único que, por analogia à luz monocromática, se designa radiação X monocromática. Os comprimentos de onda de radiações X características mais usados são os produzidos por anticátodos de cobre, molibdénio, cobalto, ferro e crómio [Klein & Hurlbut, 1999].

Quando radiação X incide sobre a estrutura tridimensional de um cristal, os electrões de cada átomo vibram com frequência igual à da radiação incidente. Os electrões em vibração absorvem alguma energia dos raios X e actuam como fontes de novas frentes de onda, emitindo a energia sob a forma de raios X com a mesma frequência e o mesmo comprimento de onda. Se uma linha de átomos, de espaçamento regular, for bombardeada por raios X, cada átomo pode ser considerado o centro emissor de frentes de onda esféricas. Quando as ondas emitidas interferem construtivamente, produzem frentes de onda que estão em fase e a difracção ocorre.

Após analisar o trabalho que em 1912 Friedrich, Knipping e Laue tinham acabado de publicar, W.L. Bragg chegou à conclusão que um lauegrama (conjunto de pontos numa placa fotográfica correspondentes ao efeito de difracção) poderia ser interpretado, como correspondente a reflexões de raios X nos diferentes planos atómicos do cristal. Esta interpretação teve como base a observação de que as manchas de difracção registadas num lauegrama têm a forma de elipses, tanto mais excêntricas quanto mais afastada do cristal se

colocar a chapa fotográfica. Essa forma ficaria explicada, se a difracção correspondesse à reflexão em planos paralelos de um feixe de radiação ligeiramente convergente [Borges, 1980].

As reflexões nos planos atômicos do cristal ocorrem apenas sob determinadas condições. Essas condições devem satisfazer a equação, conhecida por Lei de Bragg

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Onde n é um número inteiro, λ o comprimento de onda, d a distância entre dois planos reticulares e θ o ângulo de incidência e reflexão.

Quando um feixe de raios X bombardeia um cristal, o efeito de difracção resultante, não é devido apenas a um plano atômico, mas a uma quase infinidade de planos atômicos paralelos. O efeito de difracção (reflexão) só é registado se tiver intensidade suficiente, o que só acontece se houver interferência construtiva. Na figura 11 as linhas p , p_1 , e p_2 , representam o traço de uma família de planos atômicos com espaçamento d . Quando a radiação X, atinge o plano pp , é reflectida com o ângulo de incidência θ . Contudo para ocorrer interferência construtiva, de modo a originar uma reflexão total que possa ser registada, todos os raios reflectidos têm de estar em fase. O percurso das ondas ao longo de DEF, reflectidas em E, é maior do que o percurso das ondas ao longo de ABC, reflectidas em B. Para que as ondas estejam em fase, a diferença entre os percursos ABC e DEF, tem de ser um número inteiro de comprimentos de onda ($n\lambda$). Na figura 11, BG e BH são perpendiculares a AB e BC respectivamente, então $AB=DG$ e $BC=HF$. Para satisfazer a condição de as duas ondas estarem em fase, $GE+EH$ tem de ser igual a um número inteiro de comprimentos de onda. BE é perpendicular às linhas p e p_1 e igual à distância entre planos atômicos d . No triângulo GBE, $d \cdot \sin \theta = GE$, e no triângulo HBE, $d \cdot \sin \theta = EH$. Então para que a reflexão em fase ocorra $GE + EH = 2 \cdot d \cdot \sin \theta = n\lambda$. Para um dado espaçamento entre planos atômicos (d) e um dado λ , as reflexões ocorrem apenas para os ângulos ν que satisfazem a equação (Lei de Bragg) [Klein & Hurlbut, 1999].

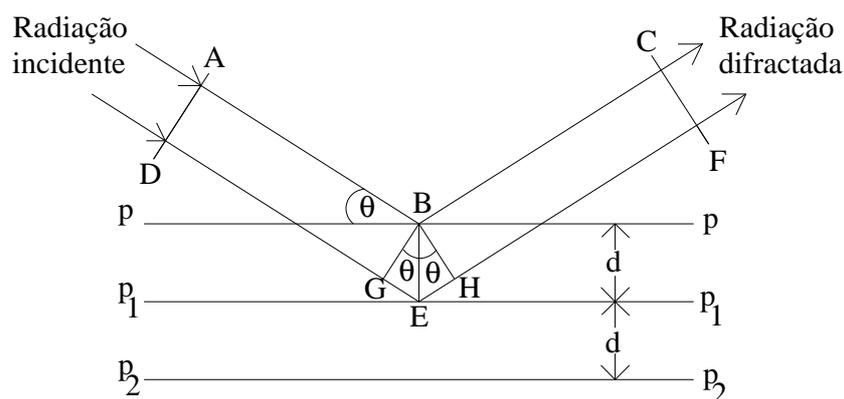


Figura 11 – Geometria da reflexão de raios X. *Modificado a partir de Klein & Hurlbut Jr., 1999.*

A difracção de raios X corresponde a máximos de interferência construtiva da radiação emitida (dispersada) pelos electrões presentes no cristal, pelo que depende da distribuição espacial dos mesmos. Este facto torna-se um poderoso meio de identificação de fases cristalinas e de estudo da matéria cristalina.

Existem vários métodos de aplicação da difracção de raios X, consoante o objectivo do estudo. A título de exemplo: o método de Laue para determinação da orientação e simetria de cristais e o método do cristal girante, utilizado para a determinação de parâmetros reticulares e outras determinações estruturais.

No âmbito deste trabalho, a aplicação da difracção de raios X, teve como objectivo a determinação da composição mineralógica das argamassas, em termos de identificação de fases cristalinas nelas presentes. Utilizou-se, portanto, o método do pó, habitualmente usado para a identificação de substâncias cristalinas, a partir de um volume reduzido de amostra.

Neste método a amostra depois de reduzida a pó e homogeneizada, é posteriormente montada num porta-amostras que se coloca no trajecto de raios X monocromático. Quando um feixe monocromático de raios X incide no pó cristalino, dada a distribuição aleatória dos inúmeros pequenos grãos, qualquer plano atómico assume todas as orientações possíveis, relativamente ao feixe incidente. Desse modo, ocorre sempre uma incidência segundo um ângulo tal que satisfaça a condição de Bragg. A radiação difractada pode ser detectada numa película

fotográfica (método de Debye-Scherrer) ou por detectores de radiação (método difractométrico).

No método difractométrico, utilizado neste trabalho, porta-amostras e detector de radiações X são sujeitos a rotações causadas por engrenagens independentes. Na posição inicial, o feixe de raios X é paralelo à superfície lisa da amostra e passa directamente para o detector. Quando ocorrem as condições geométricas da Lei de Bragg, o feixe difractado entra no detector, provocando uma resposta. O impulso assim gerado é amplificado e causa uma deflexão no registo difractométrico. Enquanto o detector varre uma gama de ângulos, o circuito registador, grava sob a forma de picos, a máxima difracção. O ângulo 2θ a que ocorre difracção pode ser lido directamente a partir da posição dos picos no registo difractométrico (difractogramas) e a distância d , calculada a partir da lei de Bragg. A altura dos picos é directamente proporcional às intensidades dos efeitos de difracção (Klein & Hurlbut, 1999). A identificação das substâncias cristalinas faz-se por comparação dos valores d obtidos com os valores d de substâncias cristalinas puras.

2.5 - Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica inclui-se num conjunto vasto de técnicas analíticas baseadas nas mudanças físicas e químicas que ocorrem na matéria, quando submetida a mudanças de temperatura, e que é genericamente designado por análise térmica [Robinson, 1995].

Na análise termogravimétrica, a massa de uma substância, num ambiente aquecido ou arrefecido a uma velocidade constante, é registado em função do tempo e da temperatura. As variações de massa que ocorrem durante o aquecimento são geralmente causadas pela libertação e remoção de substâncias no estado gasoso a partir de sólidos, e estes fenómenos são quase sempre irreversíveis, em particular, em sistemas abertos. As únicas mudanças de massa que se podem esperar, do arrefecimento de um material, são as causadas pela absorção de substâncias gasosas (oxigénio, dióxido de carbono e vapor de água) a partir da atmosfera ambiente.

O equipamento utilizado, termobalança, é essencialmente constituído por: uma fonte de calor (forno eléctrico), uma unidade de controlo da temperatura, uma unidade de pesagem (balança) e uma unidade de registo. Este permite medir e registar continuamente a variação de massa (convertida a partir da medição do peso) de uma substância em função da temperatura. Os gráficos obtidos, termogramas ou curvas termogravimétricas, apresentam a variação de massa em ordenadas e a temperatura de aquecimento em abcissas. Um termograma típico consiste num patamar, onde a massa é essencialmente constante e secções descendentes, onde as perdas de massa ocorreram. Idealmente as secções descendentes são bem definidas e separadas umas das outras, quando uma série de reacções ocorre a temperaturas bem distintas. No entanto, ocasionalmente, elas tendem a ser pouco definidas e podem sobrepor-se, devido à ocorrência de diferentes reacções a temperaturas muito próximas, ou porque os produtos de reacção não são totalmente removidos da amostra antes de uma nova reacção começar.

A incipiente definição das secções descendentes de um termograma, pode dificultar a determinação do início da reacção, *i.e.*, o início do desvio a partir do patamar. Quando duas reacções se sobrepõem, não existe um patamar de massa constante entre elas e a sua distinção reconhece-se apenas por uma mudança de inclinação na curva. Pode assumir-se que, apesar da interferência da segunda reacção, a primeira reacção continua e completa-se a uma temperatura superior à da intersecção das duas partes da curva com inclinações diferentes. Depois da primeira reacção estar completa, a segunda continua à sua velocidade característica e é registada sem a contribuição da primeira, provocando uma mudança de inclinação da curva pela segunda vez. O resultado são três secções de inclinação diferente, quando apenas duas reacções estão a ocorrer.

O uso de pequenas quantidades de amostra finamente moída facilita o fluxo de calor e a remoção dos produtos de reacção, tornando as perdas de massa mais evidentes, *i.e.*, as secções descendentes das curvas mais definidas. Para amostras onde não ocorram muitas reacções concorrentes ou consecutivas numa gama estreita de temperaturas, obtêm-se termogramas com patamares e secções descendentes bem definidos. Estes constituem a base para o cálculo de dados quantitativos sobre a composição de uma amostra. As perdas de massa entre dois patamares são claramente equivalentes às quantidades de produtos de reacção voláteis

(*e.g.* água, dióxido de carbono e trióxido de enxofre) e a partir destas podem obter-se os dados quantitativos sobre a composição da amostra.

Quando a água faz parte da estrutura de um mineral, em relação estequiométrica com o resto da composição é referida como água estrutural. A quantidade de água estrutural pode ser calculada a partir da secção descendente da curva termogravimétrica, o que permite estimar a massa de minerais hidratados (*e.g.* gesso) numa mistura. As perdas de massa por desidratação ocorrem habitualmente abaixo dos 200°C. A quantidade de água derivada da desidroxilação dos minerais que contêm o grupo hidroxilo (OH) na estrutura pode, com precaução, ser usada em determinações quantitativas. A desidroxilação ocorre normalmente a temperaturas mais elevadas do que a desidratação. Nos hidróxidos simples, como a brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), a reacção inicia-se aproximadamente aos 320°C e está substancialmente completa aos 420°C. Para a gibsite, goetite e outros hidróxidos metálicos, as temperaturas de desidroxilação são semelhantes. Para minerais de composição mais complexa contendo o grupo hidroxilo, incluindo os minerais de argila, as clorites e outros filossilicatos as reacções de desidroxilação são mais complexas. Em alguns casos, como o das micas e anfíbolas, a desidroxilação ocorre a temperaturas muito elevadas, *e.g.*, o talco exhibe uma reacção bem definida aos 800°C.

A seguir à água, o dióxido de carbono, é o produto de reacção mais importante na análise termogravimétrica. Forma-se por descarbonatação dos carbonatos, *e.g.*, os componentes MgCO_3 e CaCO_3 do carbonato de magnésio, carbonato de cálcio ou de carbonatos duplos (dolomite) decompõem-se a duas temperaturas diferentes, sendo possível identificar as massas de CO_2 ligadas a Ca^{2+} ou a Mg^{2+} . As reacções de descarbonatação são rápidas e completas, o que facilita a obtenção de dados quantitativos a partir das curvas termogravimétricas. A libertação de trióxido de enxofre a partir de sulfatos como a alunite ou jarosite, ocorre a acima dos 800°C, e normalmente não está completa antes do fim do ensaio termogravimétrico (habitualmente 1000°C). Para a maioria dos sulfatos a decomposição não inicia abaixo dos 1000°C [Neumann, 1971].

Os equipamentos de análise termogravimétrica modernos permitem obter em simultâneo a curva termogravimétrica (TG) e a curva termogravimétrica diferencial (DTG). A curva DTG é a primeira derivada da curva TG. Em vez de patamares e secções descendentes, a curva DTG

apresenta um conjunto de “picos” com área proporcional à variação de massa. Este tipo de curva permite estabelecer com maior rigor os limites de início e fim de perdas de massa, facilitando a obtenção de dados quantitativos [Robinson, 1995]. No âmbito deste trabalho, usou-se a análise termogravimétrica para obter dados quantitativos sobre a composição das argamassas, em particular relativamente aos carbonatos.

2.6 - Microscopia electrónica de varrimento e microanálise de raios X

Os microscópios electrónicos são instrumentos, com elevada resolução, que permitem a observação de amostras, utilizando como radiação incidente um feixe de electrões acelerados. Inicialmente desenvolvidos na Alemanha, entre 1930/40, proporcionaram enormes avanços no conhecimento da matéria [Sá, 1988]. Neste trabalho utilizou-se um microscópio electrónico de varrimento com espectrómetro de dispersão de energias (MEV/EDS), na determinação qualitativa e semi-quantitativa da composição química elementar das argamassas e sua caracterização microtextural.

A microscopia electrónica de varrimento consiste em realizar o varrimento da amostra por um feixe de electrões finamente focado na superfície e, sincronizadamente, fazer o varrimento de um monitor de visualização modulando o brilho em cada ponto pelo sinal emitido pela amostra.

Quando um feixe de electrões acelerados incide sobre uma amostra podem ocorrer dois tipos de interacção: 1) interacção elástica – ocorre apenas uma mudança da trajectória do electrão incidente e 2) interacção não elástica – ocorre perda de energia e eventual mudança da trajectória do electrão incidente. As interacções não elásticas podem ainda ser de 3 tipos distintos: 2 a) Interacção com os electrões das camadas mais externas dos átomos com reduzida perda de energia do electrão incidente e de que resulta a emissão de um electrão de baixa energia. 2 b) Interacção forte com as camadas electrónicas internas, com expulsão de um electrão e, por regresso do átomo ao estado fundamental, emissão de raios X ou de um electrão Auger, este segundo processo é frequente apenas em elementos de baixo número atómico. 2 c) Interacção forte com o átomo e emissão de espectro contínuo de raios X por desaceleração do electrão no seu campo eléctrico.

Cada electrão incidente sofre, em geral, os efeitos de diferentes interacções até que perde a totalidade da sua energia ou abandona a amostra. Cada radiação resultante de uma interacção primária sofre interacções com o material, a sua emissão para o exterior depende essencialmente do seu poder penetrante (energia) e da profundidade a que é produzida. Os diferentes tipos de radiação emitida pela amostra são: electrões secundários, electrões retrodifundidos, catoluminescência, raios X, electrões Auger e electrões transmitidos. Uma fracção da corrente total do feixe electrónico incidente é absorvida pela amostra e escoada por um trajecto condutor para a massa (terra), evitando assim a acumulação de cargas, que teria efeitos acentuados no contraste e poderia provocar instabilidade da imagem que se observa. Esta corrente para a massa (terra) designa-se por corrente de amostra.

Os electrões secundários resultam dos processos de interacção do tipo 2a), de electrões de orbitais externas quer com electrões primários quer com electrões retrodifundidos. São electrões de baixa energia (<50 eV) e provêm de uma vizinhança próxima do ponto de impacto do feixe primário. A imagem produzida com electrões secundários apresenta um forte contraste topográfico, apresentando-se o relevo da amostra com um aspecto semelhante com o que teria à observação visual directa ou com lupa. A resolução é a máxima possível, e reduz-se praticamente ao diâmetro do feixe de electrões incidente.

Os electrões retrodifundidos são os electrões emergentes de elevada energia, próxima da do feixe incidente, e que resultam de interacções elásticas ou com perdas de energia reduzidas (fundamentalmente interacções do tipo 1). Em resultado da sua elevada energia podem emergir de camadas relativamente profundas da amostra. A resolução das imagens destes electrões é, em geral, de algumas centenas de nanómetros, muito pior do que as conseguidas com electrões secundários.

A catoluminescência consiste na emissão de fotões no domínio do visível, ou de comprimentos de onda próximos, que ocorre em materiais isolantes e semicondutores. A sua detecção possibilita a obtenção de informação sobre a composição química ou estrutura física local do material.

A emissão de raios X compreende duas componentes: um fundo contínuo com intensidade e distribuição espectral que dependem do número atómico médio da amostra e da energia do feixe incidente (interacção 2c) e que é habitualmente um elemento perturbador; e radiação característica dos elementos presentes no microvolume excitado pelo feixe de electrões. A intensidade desta radiação característica é proporcional à abundância do elemento na amostra. A utilização de espectrómetros de raios X (EDS ou WDS – detector de dispersão de comprimentos de onda) para detecção e análise da radiação emitida permite a análise química qualitativa ou quantitativa, do microvolume considerado.

Os electrões de Auger são electrões de baixa energia, resultantes do regresso ao estado fundamental de átomos que foram ionizados (interacção do tipo 2b), e que apresentam por isso uma energia característica do elemento emissor. Provêm da emissão das primeiras camadas de átomos da amostra, permitindo com a utilização de um detector de electrões, a análise química elementar pontual da superfície (primeiras camadas atómicas). A sua detecção exige uma grande redução da contaminação superficial da amostra, impondo a utilização de níveis de vácuo com pressão inferior a 10^{-8} torr, o que só se verifica em equipamentos vocacionados para análise de superfícies [Sá, 1988].

O microscópio electrónico de varrimento, esquematicamente descrito na figura 12 é fundamentalmente constituído por: 1) Um canhão electrónico que produz um feixe de electrões muito rápidos a partir dos electrões emitidos por efeito termoiónico de um cátodo a elevada temperatura (normalmente um filamento de tungsténio a cerca de 2700 K). Estes electrões são acelerados por uma diferença de potencial controlável e focados num “ponto” por um colimador (wehnelt), permitindo obter um feixe de electrões de elevada intensidade e de energia controlável. 2) Um sistema óptico electromagnético, constituído por duas lentes convergentes (condensador e objectiva) que permitem obter ao nível da amostra, um feixe de reduzido diâmetro, no mínimo algumas dezenas de Å. 3) Um conjunto de bobinas deflectoras que permitem a deflecção do feixe de electrões em duas direcções perpendiculares de forma a varrer a amostra na zona pretendida. 4) Um sistema de bobinas de correcção da geometria do feixe. 5) Uma platina que suporta a amostra e permite os seus deslocamentos de translação e rotação. 6) Um conjunto de detectores adaptados aos diferentes modos de observação pretendidos [Sá, 1988].

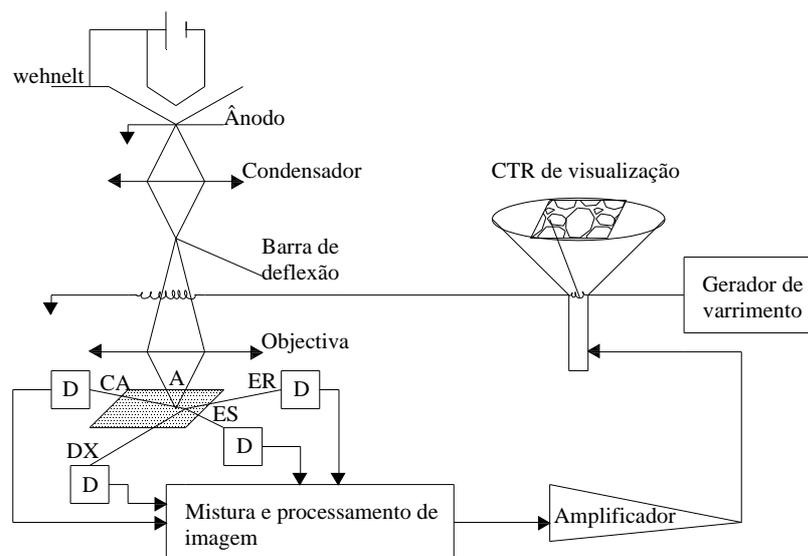


Figura 12 – Estrutura de um microscópio electrónico de varrimento. D: detectores, CA: corrente da amostra, DX: raios X, ER: electrões retrodifundidos, ES: electrões secundários, CTR: monitor do tubo de raios catódicos, A: amostra. *Modificado a partir de Sá, 1988.*

O conjunto está confinado numa câmara, onde se assegura um nível de vácuo de pelo menos 10^{-5} torr. Este nível de vácuo é necessário no interior do microscópio electrónico devido às exigências de propagação das radiações envolvidas, do funcionamento do canhão electrónico e das limitações impostas à contaminação [Sá, 1988].

No âmbito deste trabalho utilizaram-se detectores de electrões secundários e retrodifundidos na obtenção de imagens. O primeiro tipo de detector, devido a Everhardt-Thornley, é constituído por um cintilador, que emite um fóton quando atingido por um electrão de energia elevada. Os fótons emitidos são encaminhados para um fotomultiplicador que permite a obtenção de um sinal eléctrico. A detecção de electrões retrodifundidos também pode ser feita com o detector de Everhardt – Thornley, devendo neste caso o detector ser colocado a um potencial negativo para evitar a captação de electrões secundários. Nos microscópios electrónicos que têm um detector específico para a detecção de electrões retrodifundidos este é habitualmente um detector de semiconductor. O seu funcionamento aproveita o facto de a interacção de um electrão de elevada energia com um átomo originar a formação de pares electrão-lacuna de que resulta a circulação de uma corrente num circuito exterior. O reduzido volume deste detector possibilita o seu posicionamento directamente sobre a amostra assegurando um elevado ângulo de colecção de electrões retrodifundidos. A amplificação da

corrente proveniente do detector é realizada por circuitos electrónicos convencionais. Aproveitando as características direccionais dos electrões retrodifundidos é habitual a utilização de dois detectores semi-anulares, possibilitando, por soma e diferença dos respectivos sinais a obtenção de imagens de número atómico (as zonas mais claras correspondem aos elementos de maior número atómico) e topografia. O contraste topográfico depende fortemente da relação entre a direcção dominante da topografia e o posicionamento do detector, por esta razão este tipo de imagens não é aconselhável para amostras com forte contraste topográfico, sendo mais eficaz a sua utilização em superfícies polidas.

A amostra a observar deve possuir boa condutividade eléctrica superficial, quando tal não se verifica, efectua-se a sua metalização com uma película condutora (habitualmente grafite ou ligas de ouro). Deve também suportar, sem alterações, as condições de alto vácuo exigidas.

O espectrómetro de dispersão de energias (EDS) é composto por um detector de Si(Li) com janela de berílio, que recolhe todo o espectro de raios X emitido pela amostra e que é transmitido, após processamento, a um analisador multicanal. Este analisador, controlado por microprocessador, permite a visualização imediata do espectro recolhido bem como o seu processamento. A figura 13 representa a estrutura deste tipo de espectrómetro [Chauvin, 1995].

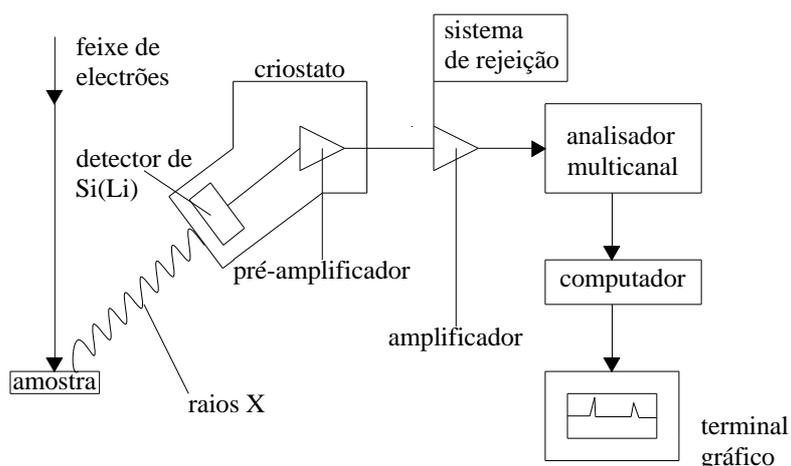


Figura 13 – Espectrómetro de dispersão de energias (EDS). Modificado a partir, Goldstein et al, 1981 apud Chauvin, 1995.

O espectrómetro de dispersão de energias associado a um microprocessador e a software adequado permite: a visualização imediata de espectro em aquisição, num terminal vídeo; a identificação dos elementos presentes na amostra, por sobreposição, com o espectro, das riscas características de todos os elementos; comparação do espectro adquirido com outro existente em memória; armazenamento em memória para processamento posterior; processamento dos espectros permitindo obter dados qualitativos e semiquantitativos da composição da amostra.

Embora com menos precisão que o WDS, o sistema EDS pela existência de programas de apoio à aquisição sequencial dos espectros da amostra e padrões, com o seu imediato processamento e determinação aproximada da composição da amostra pela razão de intensidades – que é obtida por ajuste matemático de uma combinação linear dos espectros padrão ao espectro amostra, permite a obtenção rápida de dados semiquantitativos sobre a composição da amostra.

3 – ESTUDOS DE CASO

3.1 - Localização, aspectos históricos e prévia caracterização das amostras

A Sé de Elvas ou Igreja de Nossa Senhora da Assunção (figura 14) localiza-se no centro histórico de Elvas e está classificada como monumento nacional desde 1910. A sua construção iniciou-se em 1517 segundo um projecto atribuído a Francisco de Arruda. Entrou em funcionamento 20 anos depois, sem que a totalidade das estruturas estivesse concluída. Em 1570 a cidade foi elevada à categoria de diocese. Os vários bispos que se sucederam modificaram em alguma medida o edifício, mas a igreja mantém a sua estrutura manuelina original de 3 naves, sendo a central mais alta e com um esquema de abobadamento mais complexo. Apresenta um transepto saliente e cabeceira tripartida. Nos séculos XVII e XVIII foi submetida a numerosas campanhas decorativas. Particularmente intensas foram as obras levadas a cabo no episcopado de D. Lourenço de Lencastre (bispo de 1759 a 1780), a quem se deve a encomenda dos retábulos de mármore de Estremoz para as capelas mor e laterais e os programas azulejares típicos desta segunda metade do século XVIII. São também desta

época a pintura do tecto da sala do cabido e a talha que envolve o órgão. A diocese de Elvas foi extinta em 1881 e daí em diante não se efectuaram obras significativas. Actualmente o edifício continua a ser utilizado para o culto religioso.

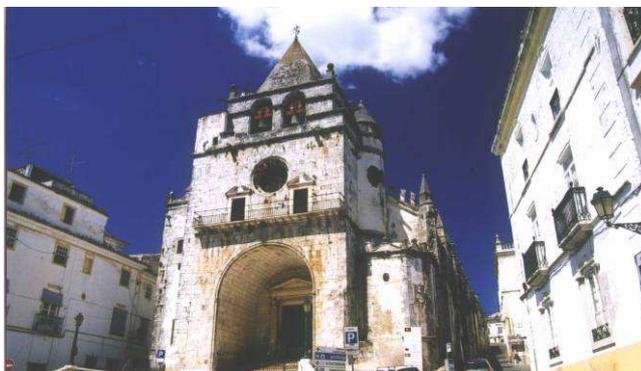


Figura 14 – Vista geral da Igreja Nossa Srª da Assunção ou Sé de Elvas, centro histórico de Elvas.

Neste caso, estudaram-se 3 amostras, colhidas com a colaboração de técnicos do Instituto Português do Património Arquitectónico (IPPAR) em 3 locais diferentes da Sé de Elvas: as argamassas designadas por SEL 1, retirada de um pináculo do terraço; SEL 2, retirada da camada subjacente à argamassa de assentamento de azulejos, junto à sacristia e SEL 3, retirada do tecto da nave central (figura 15). A argamassa SEL 1 (figura 16a) é de cor clara, coberta de líquenes na face externa, apresenta um agregado dificilmente visível a olho nu, fraca resistência mecânica ao corte com martelo e escopro e mediana resistência à desagregação com martelo de borracha.



Figura 15 – Locais de amostragem das argamassas da Sé de Elvas. Da esquerda para a direita: pináculo (SEL 1), camada subjacente ao assentamento de azulejos (SEL 2), tecto da nave central (SEL 3).

A argamassa SEL 2 (figura 16b) é de cor clara, com nódulos brancos, agregado de pequenas dimensões e mostrou fraca resistência mecânica ao corte com martelo e escopro e resistência mediana à desagregação com martelo de borracha. A argamassa SEL 3 (figura 16c) possui duas camadas: uma externa muito fina e lisa, de cor branca, sem qualquer agregado visível a olho nu, aparentemente feita apenas de cal; uma interna mais espessa, de cor clara, com agregado de pequenas dimensões de grãos félsicos e máficos. Esta argamassa exibiu fraca resistência mecânica ao corte com martelo e escopro e resistência mediana à desagregação com martelo de borracha.

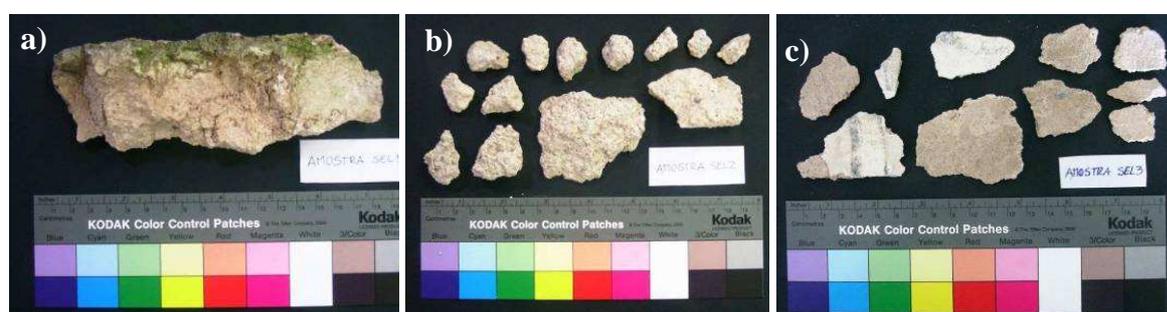


Figura 16 – Argamassas da Sé de Elvas: a) SEL 1, b) SEL 2, c) SEL 3.

O Castelo de Amieira do Tejo (figura 17) situa-se na povoação de Amieira do Tejo, concelho de Nisa. Edificado em meados do século XIV por Álvaro Gonçalves Pereira, é um excelente espécime da arquitectura militar trecentista, integrado na linha defensiva da margem sul do Tejo. A sua forma original, em quadrilátero circundado por barbacã e flanqueado por 4 torres quadradas de dimensão desigual, em granito emparelhado, manteve-se ao longo dos séculos. No ângulo norte ergue-se a Torre de Menagem, de feição robusta, com duas janelas góticas. Sofreu várias modificações ao longo dos séculos, e teve utilizações diversas: no século XV foi utilizado como prisão; no século XVII o seu recinto interior foi aproveitado para a construção de habitações. No século XVIII, a Torre de Menagem foi submetida a obras de recuperação. Com o terramoto de 1755, a estrutura da muralha e das torres ficou parcialmente destruída e no primeiro quartel de século XX é sujeita a diversas intervenções de restauro.



Figura 17 – Castelo de Amieira do Tejo, da esquerda para a direita: vista de uma das torres, local de amostragem das argamassas AM 1 e AM 2

As amostras do Castelo de Amieira do Tejo foram colhidas com a colaboração de técnicos do IPPAR em diferentes locais do edifício: a argamassa designada por AM 1 do reboco de uma habitação do século XVI, retirada de uma parede do castelo e a argamassa AM 2 retirada do interior de uma torre do castelo (figura 17). A argamassa AM 1 é de cor clara (branco acinzentado), o agregado apresenta uma granulometria diversa e os grãos são predominantemente félsicos (figura 18a). A argamassa AM 2 é de cor clara (amarelado), no agregado observaram-se grãos de várias dimensões (finos e grosseiros), maioritariamente félsicos (figura 18b). Ambas ofereceram fraca resistência ao corte com martelo e escopro e resistência mediana à desagregação com martelo de borracha.

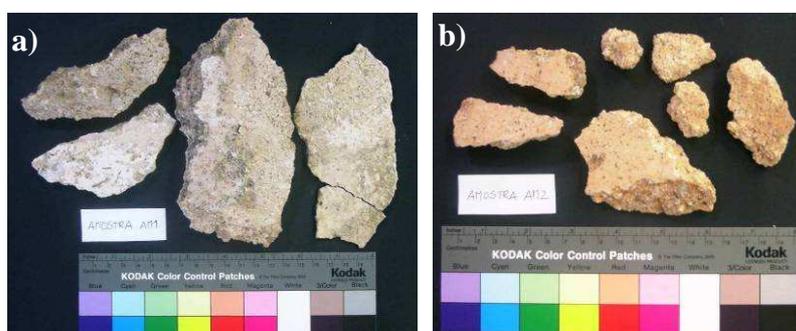


Figura 18 – Argamassas do Castelo de Amieira do Tejo. a) AM 1, b) AM 2.

3.2 - Enquadramento Geológico

O estudo da envolvente geológica da Igreja de N^a Sr^a da Assunção (Elvas) e do Castelo de Amieira do Tejo (Amieira do Tejo) considerou-se importante, uma vez que pode constituir um contributo para a compreensão das relações entre os materiais utilizados na confecção das argamassas e os recursos geológicos da região. Tendo em consideração que à época da

construção dos monumentos existiam grandes limitações técnicas, relativamente ao transporte de grandes quantidades de matérias-primas, delimitaram-se áreas de interesse específicas para cada caso. A descrição da envolvente geológica dos monumentos abrange, portanto, áreas consideradas razoavelmente próximas. Procurou-se, no entanto, não reduzir demasiado a diversidade geológica de cada região, pretendendo não excluir demasiados aspectos à priori. A maior ou menor acessibilidade a linhas de água importantes foi também tida em consideração. O estudo da envolvente geológica baseou-se na Carta Geológica de Portugal, escala 1/50 000.

Para o caso da Igreja de N^a Sr^a da Assunção, considerou-se uma área de aproximadamente 149 km². A descrição das litologias contidas nesta área é um resumo da notícia explicativa da folha 37 – A.

Conglomerados, margas areníticas e arenitos arcósicos

Estes depósitos têm particular desenvolvimento a leste de Elvas. Os conglomerados são grosseiros e os elementos constituintes incluem granitos, corneanas, xistos e calcários. Além das margas areníticas, de cor esbranquiçada, observaram-se brechas calcárias. Os arenitos arcósicos são mais ou menos argilosos, pouco consolidados, às vezes, conglomeráticos.

Calcários cristalinos, por vezes, dolomíticos

Ocupam uma área relativamente extensa em redor de Elvas, as manchas mais importantes situam-se em S. Braz e a norte de Elvas. Os calcários cristalinos são quase inteiramente formados por calcite, tendo como minerais acessórios apenas grãos de quartzo, óxidos de ferro e minerais filíticos. Em algumas zonas, estes calcários apresentam dolomitização e evidências de metamorfismo de contacto.

Xistos e grauvaques. Quartzitos. Calcários e rochas verdes associadas

A mancha mais importante situa-se a norte de Elvas. Predominam os xistos negros, luzentes, há, no entanto, outros xistos: micaxistos, xistos verdes, xistos grauvacóides, xistos anfibólicos. São frequentes as intercalações de grauvaques finos, quartzitos negros, liditos e calcários cristalinos.

Corneanas calco-silicatadas

É extensa, na região de Elvas, a área ocupada por corneanas calco-silicatadas. Os afloramentos mais importantes situam-se no interior e na periferia das rochas básicas e a nordeste de Vila Fernando. As rochas de metamorfismo de contacto entre os gabros e os calcários câmbricos são, em geral, corneanas calcárias. No contacto do granito com os calcários câmbricos observam-se corneanas epidotíticas.

Granito alcalino

Aflora a leste de Elvas. É um granito biotítico, porfiróide de grão grosseiro a médio.

Quartzodiorito

A mancha correspondente situa-se a norte de Elvas. A oeste e a leste o contacto faz-se com calcários câmbricos. É uma rocha mesocrática, esverdeada, de grão médio. Além de quartzo, medianamente abundante, os constituintes essenciais são plagioclase zonada, feldspato potássico, em parte sericitizado, biotite e hornblenda comum.

Gabros anfibólicos e piroxénicos

O maciço de rochas básicas e ultrabásicas de Elvas ocupa uma área extensa, sobretudo a ocidente e sudoeste da cidade. Neste complexo existem os seguintes tipos petrográficos: rochas ultrabásicas, embora menos comuns do que as básicas, estão representadas por piroxenitos e hornblenditos; os gabros são comuns no maciço de Elvas e apresentam-se habitualmente muito alterados, distinguem-se dois tipos, os gabros piroxénicos e os anfibólicos; dioritos, são, no geral, rochas granulares mesocráticas ou mesomelanocráticas, de grão médio, às vezes grosseiro, têm um aspecto diorítico ou gabro-diorítico

Rochas hiperalcalinas

No afloramento de Vila Boim as rochas hiperalcalinas ocupam uma área extensa. Assinalam-se os afloramentos, de Alcamins, do Outeirão, da quinta de Santo António, do Safueiro e os de S. Romão. Os afloramentos de Outeirão e da quinta de Santo António, com o que se estende desde o Alto das Vinhas até ao monte da Laje, constituem a mancha hiperalcalina mais importante do Alto Alentejo, com cerca de 12 km de extensão. A faixa é constituída não só por sienitos, mas também por granitos, uns e outros hiperalcalinos.

Granito alcalino, tectonizado, de Portalegre

A mancha de S. Vicente é de constituição essencialmente granítica (ortognaisse). A constituição petrográfica, determinada através de amostras escolhidas na área de Elvas, é a seguinte: o granito é milonítico, com feldspatos (plagioclase sódica e microclina), quartzo, filites e minerais epidotíticos como acessórios.

Para o caso do Castelo de Amieira do Tejo considerou-se uma área de aproximadamente 97 km². Não existindo ainda, uma publicação da notícia explicativa da folha 28 – A (Mação), a descrição da envolvente geológica baseou-se no estudo comparativo das folhas 28 – A e 28 – B (Nisa). Todos os afloramentos contidos na área de interesse têm continuidade na folha adjacente 28 – B, o que possibilitou a sua descrição com base na notícia explicativa desta última folha.

Conglomerados de Mação

Encontram-se extensos mantos de cascalheiras, constituídos principalmente por elementos siliciosos (quartzito, quartzo, lidito), às vezes mal rolados (ou mesmo subangulosos) e com variações consideráveis de calibre.

Arcoses de Ribeira de Boas Eiras

A extremidade meridional destas formações, com grande desenvolvimento na folha de Castelo Branco, encontra-se dum e doutro lado do Tejo, ora em posição elevada (afloramentos cobertos por cascalheiras), ora em posição deprimida, atapetando o fundo de abatimentos tectónicos. Na área considerada estes afloramentos estão representados, mas são relativamente, pouco abundantes.

Unidade da Barragem do Fratel e Unidade de Padrão – Silveira.

Estas duas unidades estão incluídas no Complexo Xisto-Grauváquico – grande mancha da Beira. Ocupam uma grande extensão da área considerada de interesse. Os xistos são negros ou acinzentados, argilosos, por vezes finamente micáceos, quase sempre alterados. Na Unidade da Barragem do Fratel a grafite é sempre abundante. Os grauvaques estão, em geral acentuadamente metamorfizados, constituindo verdadeiros metagrauvaques.

Granito porfiróide

É um granito porfiróide de grão grosseiro, por vezes muito grosseiro, de duas micas. Predominantemente biotítico, com grandes megacristais de feldspato.

Litofácies de Amieira do Tejo e Litofácies de S. José.

Estas litofácies correspondem a granitos não porfiróides, de grão médio a fino. A litofácies de S. José é um granito biotítico. Na área de interesse estes afloramentos têm relativamente grande desenvolvimento.

Pórfiro granítico de grão médio

É uma formação filoniana com pouco desenvolvimento na área considerada. A rocha está, no geral, muito tectonizada e alterada.

4 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E RESULTADOS

4.1 - Preparação das amostras

O fluxograma da figura 19 representa esquematicamente a metodologia aplicada neste trabalho e procedimentos de preparação das amostras. A caracterização preliminar das argamassas (secção 3.1) foi complementada com a observação em fractura fresca após separação mecânica das amostras para permitir obter quantidades adequadas aos diferentes ensaios. As várias porções de cada amostra foram colocadas na estufa a 40° C. Após o período de secagem, que não deve ser inferior a 24 h, desagregou-se com martelo de borracha uma porção de amostra, obtendo cerca de 10g para a análise química por via húmida – ataque com ácido clorídrico, a quantidade remanescente (aproximadamente 6g) foi separada em fracção fina e fracção global.

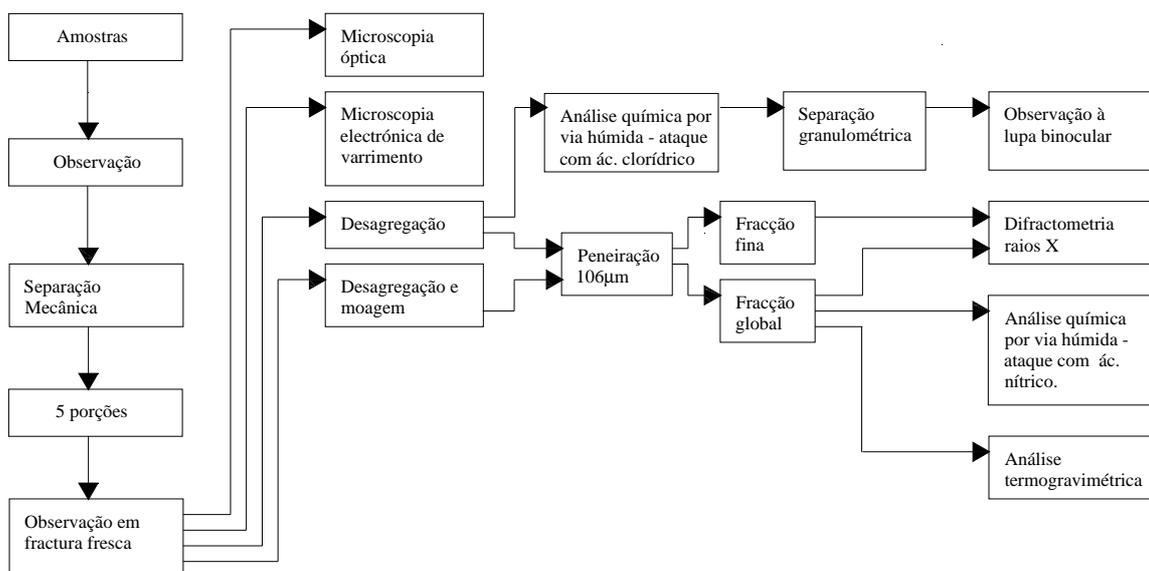


Figura 19 – Fluxograma da metodologia aplicada neste trabalho e procedimentos de preparação de amostras.

A fracção fina obtém-se, fazendo passar o material desagregado por um peneiro de malha 0.106 mm. Pretende-se que nesta fracção sejam predominantes os compostos do ligante da argamassa, portanto a desagregação deve ser suave para garantir que os grãos de agregado não são destruídos. A fracção fina é posteriormente homogeneizada em almofariz de ágata e destina-se à difracção de raios X. Para a obtenção da fracção global, uma porção de amostra desagregada é submetida a moagem em almofariz até que todo o material passe através de um peneiro de malha 0.106 mm. A fracção global homogeneizou-se em papel de seda e foi utilizada nos seguintes ensaios: difracção de raios X, análise termogravimétrica e análise química por via húmida – ataque com ácido nítrico.

Todas as amostras do Castelo de Amieira do Tejo (AM 1 e AM 2) e Sé de Elvas (SEL 1 e SEL 2) foram submetidas ao procedimento de preparação de amostras anteriormente descrito. A amostra SEL 3, também da Sé de Elvas, tal como foi referido na secção 3.1, apresentava duas camadas: uma interna e outra externa. Estas camadas foram mecanicamente separadas e designadas por SEL 3int (interna) e SEL 3ext (externa). A amostra SEL 3int foi submetida ao mesmo procedimento de preparação de amostras, contudo a quantidade de fracção global obtida não permitiu fazer o ataque com ácido nítrico. Consequentemente para esta amostra, a análise química por via húmida, limitou-se ao ataque com ácido clorídrico. A quantidade de

material da amostra SEL 3ext, aproximadamente 4g, permitiu apenas obter uma fracção global para a difractivomia de raios X e análise termogravimétrica.

Para a microscopia óptica de transmissão prepararam-se lâminas delgadas de acordo com o procedimento descrito no fluxograma da figura 20.

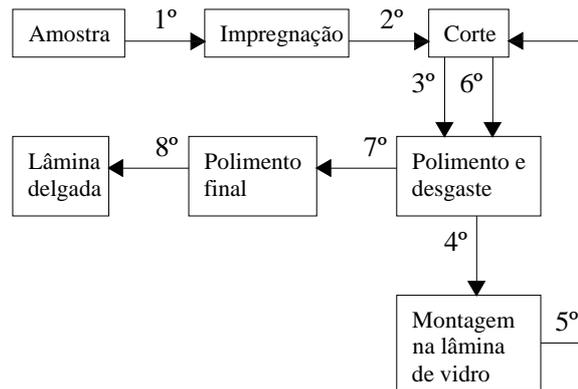


Figura 20 – Fluxograma de preparação de lâminas delgadas.

A impregnação tem o objectivo de consolidar as amostras para as operações de corte, desgaste e polimento. O procedimento consiste em colocar as amostras numa câmara de vácuo (figura 21a) durante um período não inferior a 4 horas, de modo a eliminar os fluidos dos poros da amostra. De seguida fez-se a impregnação da amostra sob vácuo, com uma resina epoxídica: por diferença de pressão, a resina fluí do compartimento do lado esquerdo, onde foi previamente colocada, para o compartimento onde está a amostra. Após um período de secagem de cerca de 12 h, a resina endurece e a amostra impregnada corta-se em fatias de aproximadamente 3 mm de espessura (figura 21b, d).

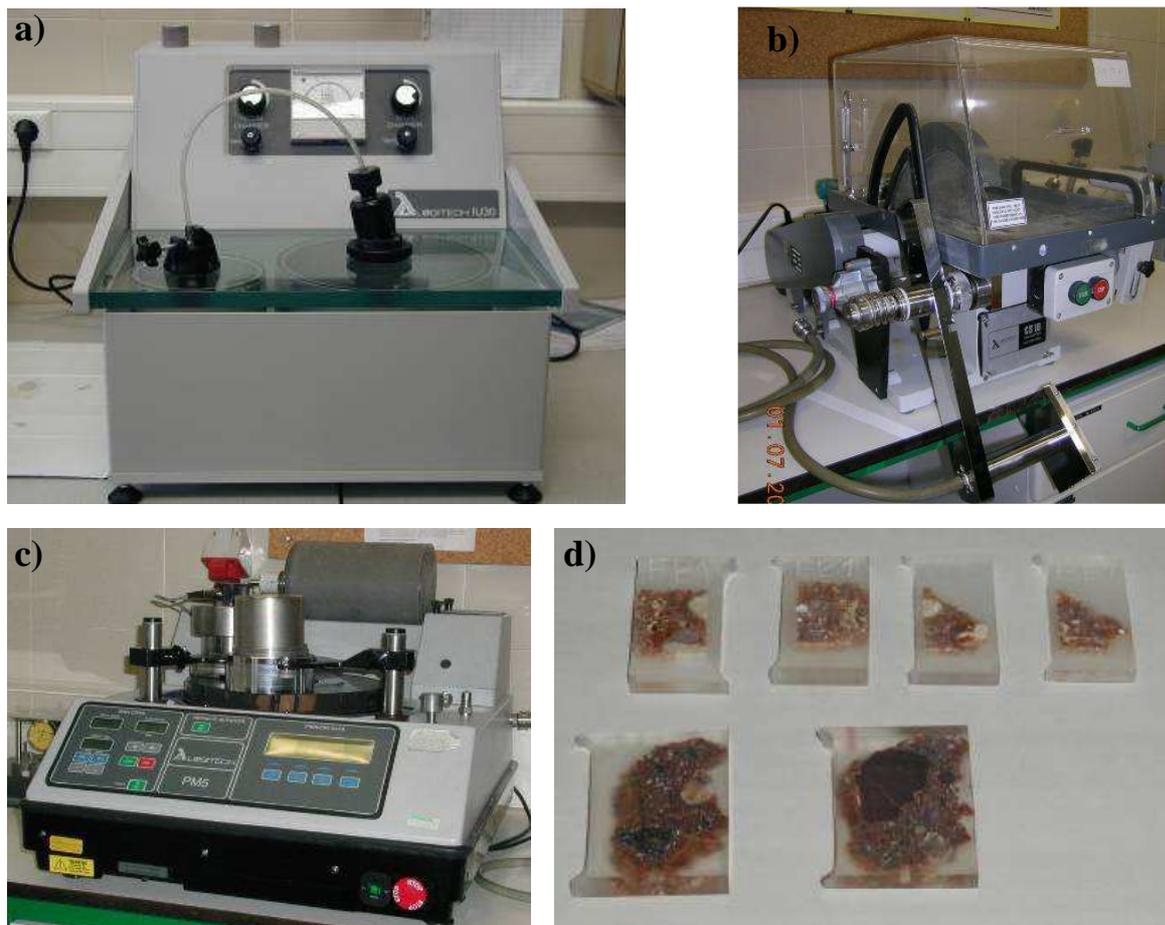


Figura 21 – a) Impregnação, b) corte, c) desbaste e polimento, d) amostras após corte a 3 mm.

Segue-se a primeira operação de desbaste e polimento (figura 21c), cujo objectivo é preparar a superfície para a montagem na lâmina de vidro. A montagem na lâmina de vidro, faz-se com cola apropriada que exige um período de secagem de 12 h, em placa de aquecimento a 40°C. Depois da 2ª operação de corte (figura 21b) o conjunto lâmina de vidro mais amostra tem uma espessura de aproximadamente 0.6 mm. Faz-se um segundo desbaste e polimento para obter uma fatia de amostra de 0.03 mm de espessura: o conjunto lâmina de vidro mais amostra fixa-se por vácuo ao acessório da máquina de desgaste e polimento (figura 21c). Este acessório (figura 22a) é previamente calibrado, com o instrumento de calibração da figura 22b, de forma a obter uma espessura final de amostra – 0.03 mm. Esta verifica-se pelas tintas de polarização do quartzo – brancos e cinzentos de 1ª ordem. Por último, faz-se um polimento final com emulsão de diamante (figura 22c).



Figura 22 – a) Acessório do equipamento de desbaste, b) instrumento de calibração, c) discos de polimento.

Para a observação ao microscópio electrónico de varrimento (MEV/EDS) quer as amostras em fractura fresca como as lâminas delgadas, após o estudo petrográfico, foram recobertas com película condutora (metalização) num evaporador de carbono (figuras 23a, b). Por último, verificou-se a homogeneidade e continuidade do recobrimento sobre a área de amostra a estudar.



Figura 23 – a) Equipamento de metalização de amostras com carbono, b) pormenor do equipamento da fotografia anterior com uma amostra em fractura fresca.

4.2 - Análise química por via húmida

A análise química por via húmida, já referida na secção 2.1, é uma técnica habitualmente utilizada em trabalhos de caracterização de argamassas antigas, para separar o ligante dos agregados não carbonatos e estimar a quantidade destes últimos na argamassa. O método utilizado neste trabalho consiste num ataque ácido da amostra para solubilização do ligante,

predominantemente carbonato de cálcio e eventuais compostos de neoformação. Os agregados não carbonatados são geralmente materiais insolúveis, que correspondem ao resíduo insolúvel, principalmente constituído por grãos minerais, fragmentos líticos uni ou poliminerálicos e agregados de minerais de argilas.

Procedimento

Utilizaram-se dois tipos de ataque ácido: com ácido clorídrico e ácido nítrico. O ataque com ácido clorídrico, realizado sobre a amostra desagregada, permite obter um resíduo insolúvel para posterior análise granulométrica e observação à lupa binocular dos agregados não solúveis. A separação granulométrica fez-se com um conjunto de peneiros (5.0; 2.5; 1.25; 0.630; 0.315; 0.160 e 0.075 mm), colocados por ordem decrescente de malha, num agitador mecânico durante 15 minutos. O ataque com ácido nítrico, efectuado sobre a mostra moída, permite obter um resíduo insolúvel, que é posteriormente utilizado no cálculo da composição simplificado da argamassa. A opção por estes dois tipos de ácido relaciona-se com a menor solubilização da sílica que ocorre com o ácido nítrico, e com o menor tempo requerido para o ataque com o ácido clorídrico.

Para o ataque com ácido clorídrico (1:3), tomou-se aproximadamente 10g de amostra desagregada para um copo de 250 ml. Humedeceu-se com um esguicho de água quente, agitando simultaneamente para evitar a formação de grânulos. Adicionou-se lentamente 120 ml de ácido, após a libertação de CO₂ (cessação da efervescência), aqueceu-se durante 15 minutos a uma temperatura entre 150° e 200° C e deixou-se sedimentar. Decantou-se e filtrou-se sob vácuo por um cadinho previamente tarado. Lavou-se abundantemente o resíduo com água destilada quente. Secou-se o cadinho com o resíduo a 105°, durante 2 horas e arrefeceu-se dentro de um exsiccador durante 50 minutos. Por último pesou-se o cadinho com o resíduo. As operações de secagem, arrefecimento e avaliação do peso foram repetidas até à obtenção de massa constante.

Para o ataque com ácido nítrico (1:10), tomou-se cerca de 2 g de amostra moída (fracção global) para um copo de 400 ml. Adicionou-se 100 ml de água destilada fria, colocou-se uma barra magnética e deixou-se agitar durante 2 minutos num agitador magnético. Adicionou-se 40 ml de ácido nítrico e 60 ml de água destilada fria e repetiu-se a agitação durante 30 minutos. Os procedimentos de decantação e filtração são os mesmos do ataque com ácido

clorídrico, sendo neste caso o resíduo lavado abundantemente com água destilada fria. As operações de secagem, arrefecimento e avaliação do peso foram também repetidas até à obtenção de massa constante. O cálculo de resíduo insolúvel é feito com a relação:

$$\% RI = \frac{C1 - C}{m} \times 100$$

onde: C1 = massa do cadinho mais massa da amostra (última pesagem), C = massa do cadinho e m = massa da toma de amostra em ensaio.

Resultados

Os resultados dos ensaios acima descritos apresentam-se no quadro 1 e na figura 24. Tal como foi referido na secção 4.1, não se obteve uma quantidade de fracção global suficiente para o ataque com ácido nítrico para o caso da amostra SEL 3int.

Quadro 1 - Resultados da determinação do resíduo insolúvel (% massa)

Tipo de ataque	Sé de Elvas			Castelo Amieira	
	SEL 1	SEL 2	SEL 3int	AM 1	AM 2
HCl	49.0	46.4	45.6	74.2	70.0
HNO ₃	52.7	49.3	-	51.9	55.0

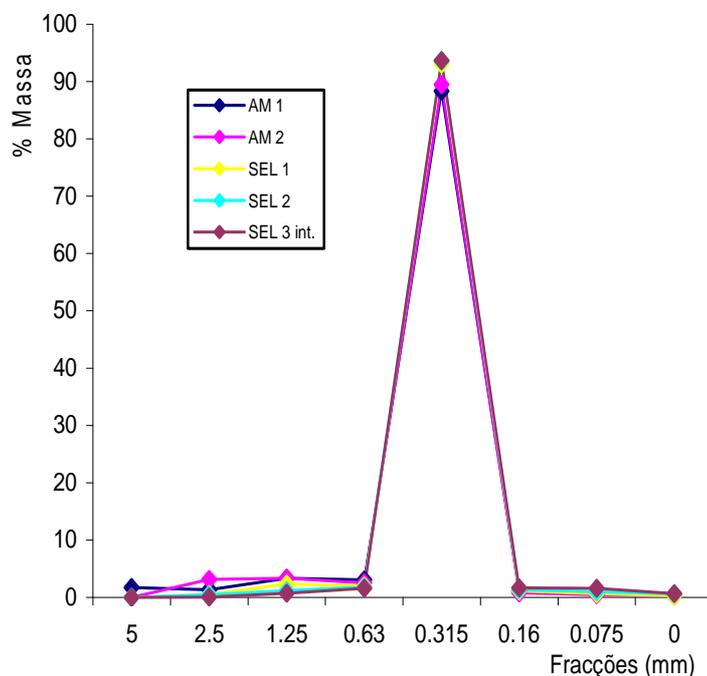


Figura 24 – Análise granulométrica do resíduo insolúvel (material retido em cada peneiro de malha entre 5 e 0.075 mm) obtido por ataque com ácido clorídrico. Cada fracção granulométrica dos agregados não solúveis foi pesada individualmente.

Os resultados do resíduo insolúvel para as amostras da Sé de Elvas com ácido clorídrico e ácido nítrico (quadro 1) são semelhantes sendo, como seria de esperar, o valor do resíduo insolúvel com ácido nítrico superior ao obtido com ácido clorídrico. Relativamente às amostras do Castelo de Amieira do Tejo (quadro 1) regista-se uma grande diferença entre os resíduos insolúveis determinados com ácido nítrico e ácido clorídrico que pode ser devida a duas situações: distribuição de agregado muito heterogénea – a porção utilizada para o ataque com ácido clorídrico possuía uma quantidade maior de agregados não solúveis ou a homogeneização das porções (quer a desagregada quer a moída) utilizadas nestes ensaios não foi suficiente. Os agregados de todas as amostras possuem maioritariamente dimensões compreendidas entre 0.63 mm e 0.16 mm e podem classificar-se como areias médias.

4.3 - Observação à lupa binocular

Com a observação à lupa binocular fez-se o estudo preliminar das argamassas e dos agregados não carbonatados presentes. A lupa utilizada, marca Olympus com sistema de aquisição de imagem CCD Sony (figura 1, anexo 1) permite ampliações de cerca de 100X, a capacidade de obtenção de imagem nas ampliações superiores a 64X é no entanto limitada. Optou-se, portanto, por observar apenas as fracções granulométricas compreendidas entre 5mm e 0.16mm.

Procedimento

A caracterização preliminar das argamassas fez-se por observação das secções polidas que se obtiveram durante a preparação das lâminas delgadas, antes do corte e montagem das amostras impregnadas nas lâminas de vidro, utilizando a menor ampliação da lupa (7.5X). A caracterização preliminar dos agregados não carbonatos, obtidos após o ataque com ácido clorídrico e separação granulométrica, baseou-se nas propriedades dos minerais, descritas na secção 2.2 do capítulo 2. Cada fracção granulométrica foi observada individualmente, os grãos foram colocados num recipiente e manipulados com o auxílio de uma pinça. Primeiro observou-se um aspecto geral dos agregados: o grau de rolamento usando as menores ampliações (7.5X e 10X). Em seguida, fez-se o estudo da natureza dos grãos e a identificação de alguns grupos minerais, recorrendo às maiores ampliações (entre 10X e 64X).

Resultados

A observação à lupa binocular das secções polidas, permitiu observar que todas as argamassas, à excepção da amostra SEL 1 são estatigraficamente homogéneas, *i.e.*, não foram detectadas diferentes camadas. Na argamassa SEL 1 observou-se uma fina película de líquenes (figura 25) também visível na amostra de mão (figura 16a). A heterogeneidade estratigráfica da amostra SEL 3, visível na amostra de mão (figura 16c), não se observou na secção polida, possivelmente devido à exclusão accidental da fina camada externa, durante as sucessivas operações de impregnação e corte a que esta amostra teve de ser sujeita, de modo a obter uma boa impregnação. Foi também possível observar que a distribuição dos agregados nas duas argamassas do Castelo de Amieira do Tejo (amostras AM 1 e AM 2) é mais heterogénea do que nas da Sé de Elvas (amostras SEL 1, SEL 2 e SEL 3), esta diferença está ilustrada na figura 25.

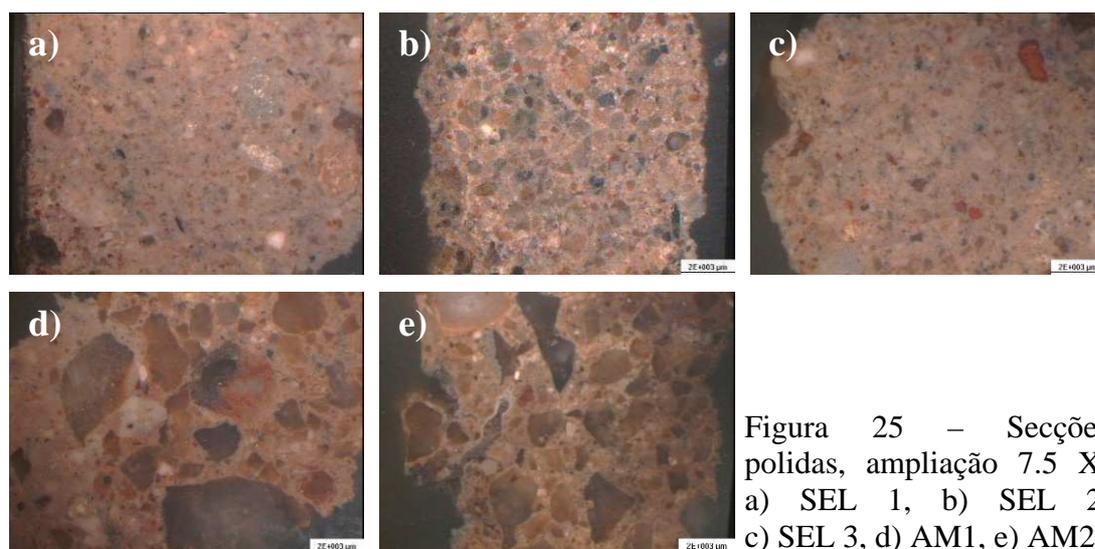


Figura 25 – Secções polidas, ampliação 7.5 X: a) SEL 1, b) SEL 2, c) SEL 3, d) AM1, e) AM2.

Os resultados da observação dos agregados não solúveis, que se apresentam no quadro 2 (a letra X assinala a presença dos materiais identificados) são qualitativos, no entanto pode observar-se que o quartzo é, entre estes, o mineral mais abundante em todas as amostras. As amostras da Sé de Elvas (SEL 1, SEL 2 e SEL 3int) apresentam uma maior variedade de materiais que as amostras do Castelo de Amieira do Tejo (AM 1e AM 2). Quanto ao grau de rolamento: SEL 1, SEL 2 e SEL 3int possuem grãos maioritariamente subangulosos; em AM 1 e AM 2 observaram-se grãos subangulosos e subrolados e angulosos a subangulosos

respectivamente. Esta diferença de rolamento entre AM 1 e AM 2 é particularmente evidente nos grãos de quartzo.

Quadro 2 - Resultados da observação à lupa binocular

Produtos identificados	Sé de Elvas			Castelo Amieira do Tejo	
	SEL 1	SEL 2	SEL 3int	AM 1	AM 2
Quartzo	X	X	X	X	X
Quartzito	—	—	X	X	X
Feldspato	X	X	X	—	X
Mica	X	X	X	X	—
Piroxena e/ou Anfíbola	X	X	X	—	—
Litoclasto	X	X	X	—	—
Produtos cerâmicos	X	X	—	—	—
Vidro	-	X	—	—	—

Notação: X – presente; — - ausente

O quartzo nas amostras do Castelo de Amieira do Tejo está presente em quatro variedades: leitoso, hialino, citrino e fumado. No caso da Sé de Elvas encontram-se as mesmas variedades e ainda quartzo verde e rosa. Em todas as amostras as variedades coloridas são menos abundantes. As micas presentes são a biotite e a moscovite, para ambos os casos, mais abundantes nas fracções mais finas. Observaram-se grãos de biotite muito alterados. Em alguns grãos de minerais máficos, foi possível observar duas direcções de clivagem com ângulo de aproximadamente 90°, típico das piroxenas. Em outros o ângulo entre as direcções de clivagem aproxima-se do das anfíbolas. Na amostra SEL 1, observou-se um litoclasto com feldspato dominante, mica e quartzo (fracção 2.50 mm). Em SEL 2 os litoclastos são de rochas félsicas e para SEL 3int os fragmentos líticos são predominantemente de quartzito. As figuras 26 e 27 ilustram os materiais identificados. Salienta-se, pela importância do seu uso como aditivos, (secção 1) que nos agregados das amostras da Sé de Elvas foram detectados produtos cerâmicos e que nas argamassas do Castelo de Amieira do Tejo estes materiais não foram observados.

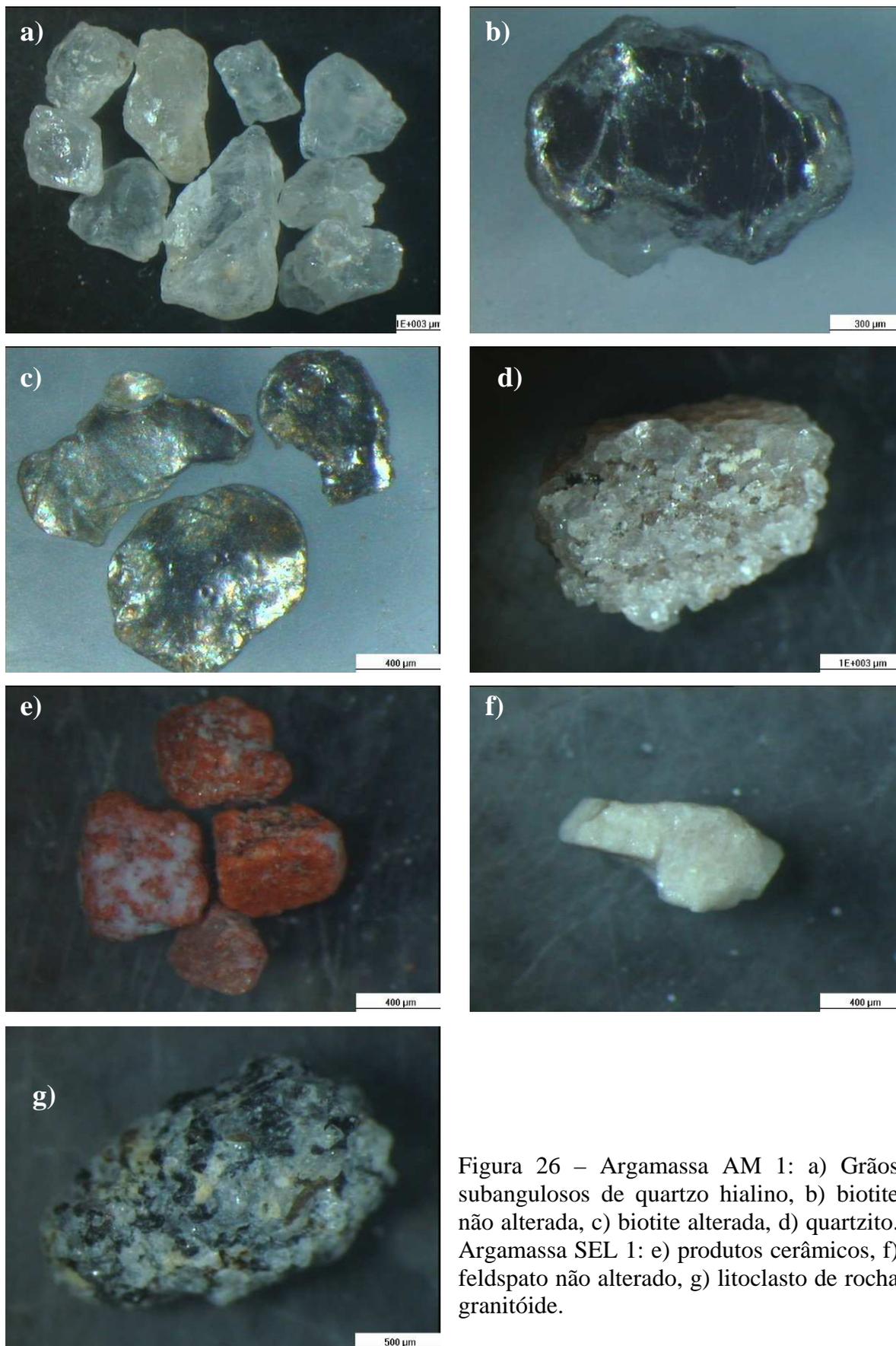


Figura 26 – Argamassa AM 1: a) Grãos subangulosos de quartzo hialino, b) biotite não alterada, c) biotite alterada, d) quartzito. Argamassa SEL 1: e) produtos cerâmicos, f) feldspato não alterado, g) litoclasto de rocha granitóide.

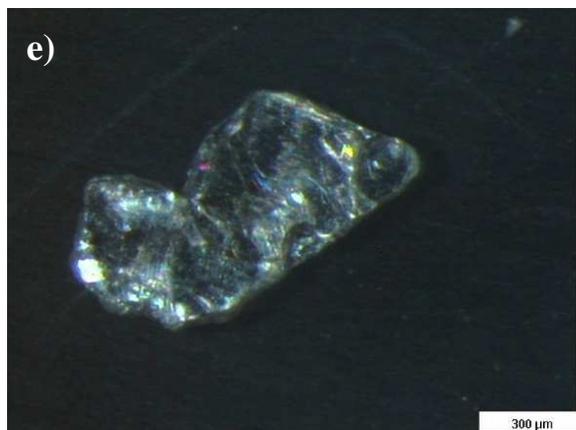
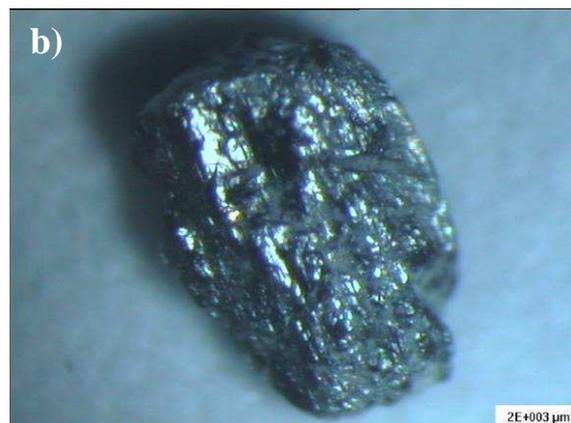


Figura 27 – Argamassa SEL 2: a) quartzo hialino (1) e litoclastos de rocha granitóide rica em feldspato (2); b) piroxena, são visíveis as duas direcções de clivagem com ângulo de aproximadamente 90°; c) produto cerâmico (1), quartzo (2) e litoclastos (3); d) feldspato muito alterado. Argamassa SEL 3int: e) moscovite, f) quartzo rosa (1) e quartzo citrino (2); g) grãos poliminerálicos de quartzo e mica.

4.4 - Petrografia – Microscopia Óptica de Transmissão

O estudo petrográfico das argamassas baseou-se nos conceitos de Cristalo-óptica descritos na secção 2.3 do capítulo 2. As propriedades ópticas dos minerais que permitem a sua identificação estão vastamente documentadas nos manuais de Mineralogia *e.g.*, Deer, Howie & Zussman 1992 e Hurlbut, 1971. No anexo 2 faz-se um resumo das propriedades ópticas dos minerais e uma descrição das rochas detectados por microscopia óptica de transmissão. Utilizou-se um microscópio petrográfico da marca Olympus com um sistema de vídeo CCD Sony para aquisição de imagens, equipado com 4 objectivas de ampliações 4X, 10X, 20X e 40X e duas oculares de ampliação 10X, (figura 2, anexo 1). Utilizaram-se as mesmas condições experimentais na observação das lâminas delgadas de todas as amostras, *i. e.*, as propriedades ópticas gerais estudaram-se com as objectivas de menor ampliação (4X) e as propriedades de pormenor com as objectivas de 10X, 20X e 40X.

Procedimento

Antes de iniciar a observação das lâminas delgadas, verificaram-se as condições de funcionamento do microscópio: perpendicularidade das direcções de vibração da luz impostas pelo polarizador e analisador e centragem das objectivas. Na verificação da primeira condição, sem nenhum objecto na platina, introduziu-se o analisador ajustando-o, até obter um campo de visão não iluminado. Para verificar a centragem de uma objectiva, procedeu-se do seguinte modo: colocou-se uma preparação sobre a platina, e seleccionou-se um ponto de referência que pelas suas reduzidas dimensões se possa considerar pontual. Movendo a preparação colocou-se o ponto de referência sob cruzamento dos fios do retículo. Depois de fixar a preparação, rodou-se a platina e verificou-se se o ponto escolhido se manteve no cruzamento dos fios do retículo. Se esta condição se verifica, a objectiva está centrada, caso contrário está descentrada. Para centrar uma objectiva roda-se a platina até o ponto de referência se encontrar o mais afastado possível do cruzamento dos fios do retículo, e recorrendo a dois parafusos auxiliares, reduziu-se a distância entre ponto de referência e cruzamento dos fios do retículo – repetindo este procedimento até o ponto de referência se encontrar sob o cruzamento dos fios do retículo.

Observaram-se quatro aspectos gerais das amostras com a objectiva de menor ampliação (4X): distribuição de agregado, grau de rolamento do agregado, grau de homogeneidade do ligante e presença ou ausência de microfracturação. Com as objectivas de média e grande ampliação (10X, 20X e 40X) fez-se a identificação dos minerais, litoclastos e outros materiais presentes no agregado; estado de alteração das fases minerais e litoclastos; estudo das propriedades ópticas do ligante e reconhecimento e estudo das propriedades ópticas de substâncias de neoformação. Por substâncias de neoformação, entende-se, materiais dispersos no ligante, na interface ligante/agregado ou a intruir fracturas dos grãos de agregado, cujas características não correspondem a minerais preexistentes nos agregados.

A análise quantitativa (contagem de pontos) das amostras da Sé de Elvas (SEL 1, SEL 2 e SEL 3), teve como principal objectivo estimar a percentagem de agregados carbonatos na argamassa, quantificando-se também outros minerais, e.g., quartzo, feldspatos e micas. Este procedimento foi efectuado com a objectiva de 10X e passos de 1mm – sendo o número de pontos, coincidente com cada fase, proporcional ao volume da amostra.

Resultados

Os resultados da identificação de materiais e da contagem de pontos do estudo petrográfico microscópico das amostras da Sé de Elvas e Castelo de Amieira do Tejo, apresentam-se no quadro 3 e na figura 52. Recorda-se que a argamassa SEL 1 foi colhida num pináculo do telhado, a amostra SEL 2 é uma argamassa subjacente à camada do assentamento de azulejos e a amostra SEL 3 foi retirada do tecto da nave central da Sé de Elvas. Relativamente às argamassas do Castelo de Amieira do Tejo, AM 1 foi colhida numa parede do castelo e AM 2 numa torre do Castelo.

Quadro 3 – Resultados da petrografia qualitativa das argamassas da Sé de Elvas e do Castelo de Amieira do Tejo.

Minerais	Sé de Elvas			Castelo Amieira do Tejo	
	SEL 1	SEL 2	SEL 3int	AM 1	AM 2
Quartzo	X	X	X	X	X
Feldspatos potássicos	X	X	X	—	—
Plagioclasas	X	X	X	—	—
Moscovite	X	X	X	X	X
Biotite	X	X	—	X	X
Clorite	X	X	—	—	—
Anfíbolas	X	X	—	—	—
Piroxenas	X	X	—	—	—
Outros filossilicatos	X	X	X	—	X
Esfena	X	X	—	—	—
Horneblenda	—	X	—	—	—
Estaurolite	—	X	—	—	—
Carbonatos	X	X	X	—	—
Litoclastos	Mármore	X	X	X	—
	Sienito/Granito	X	—	X	—
	Quartzito	—	X	—	X
Substâncias de neoformação	X	X	X	X	X
Produtos cerâmicos	X	X	X	—	—
Nódulos de cal	X	X	X	X	X

Notação: X – presente; — - ausente

As argamassas da Sé de Elvas ou Igreja da Nossa Senhora da Assunção (SEL 1, SEL 2 e SEL 3int) mostram um ligante idêntico: microcristalino, de cor castanha clara, relevo forte e sem pleocroísmo em luz paralela; e com os brancos de ordem superior típicos dos carbonatos em nicóis cruzados. A distribuição de agregado é menos homogénea em SEL 2 do que em SEL 1 e SEL 3int. Observaram-se em todas as amostras nódulos de cal (quadro 3). Os agregados, maioritariamente subangulosos, alguns subrolados apresentam maior diversidade de minerais em SEL 2 e SEL 1 relativamente a SEL 3int (quadro 3). Os minerais e litoclastos apresentam vários graus de alteração – desde não alterados a muito alterados. As substâncias de neoformação em luz paralela têm um relevo forte, cor amarelo-dourada e castanha-avermelhada, são anédricas e habitualmente não pleocróicas, apresentam, em alguns casos pleocroísmo fraco, em nicóis cruzados são anisótropas e em algumas zonas, mostram um hábito fibroso e tintas de polarização elevadas semelhantes às dos filossilicatos. Estas substâncias observaram-se nos contactos grão de agregado/ligante, formando um anel de reacção, a preencher fracturas dos grãos de agregado e pontualmente dispersas no ligante. Nas

amostras SEL 2 e SEL 3int detectaram-se produtos cerâmicos de dimensões microscópicas. As figuras 28 a 51 das páginas seguintes ilustram os resultados da petrografia óptica.

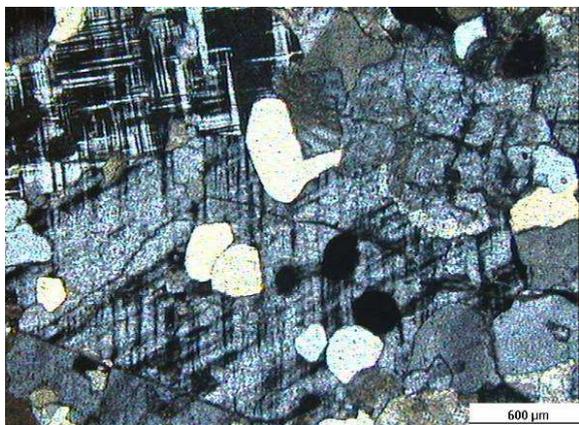


Figura 28 – SEL 1: Interior de grão pouco alterado de sienito/granito com feldspato dominante e quartzo. Nicóis cruzados.

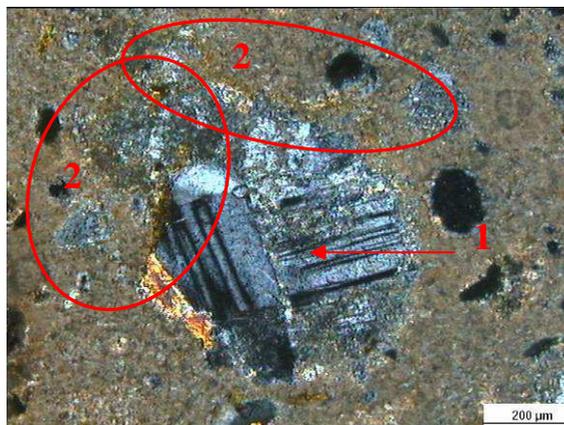


Figura 29 – SEL 1: Fragmento de rocha ígnea muito alterada de textura granitóide e feldspato dominante (1) com substância neoformada anisótropa na interface litoclasto/ligante (zonas 2). Nicóis cruzados.

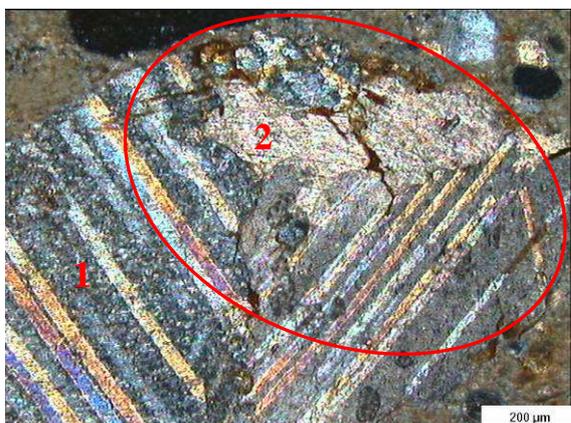


Figura 30 – SEL 1: Grão de mármore (1) fracturado com substância neoformada anisótropa a intruir fracturas do grão (zona 2). Nicóis cruzados.



Figura 31 – SEL 1: Biotite (1) e nódulo de cal (2). Nicóis cruzados.

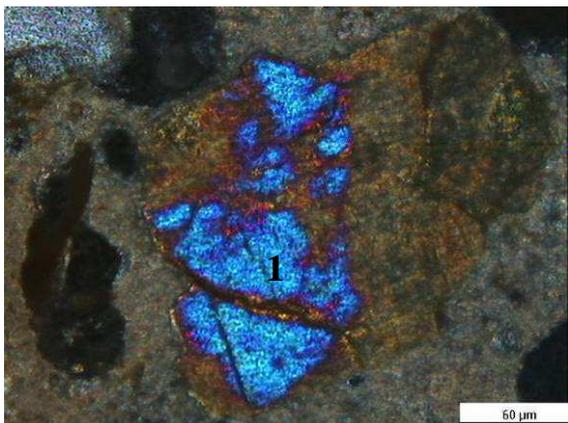


Figura 32 – SEL 1: Piroxena muito alterada (1). Nicóis cruzados



Figura 33 – SEL 2: Microclina alterada (1). Nicóis cruzados.

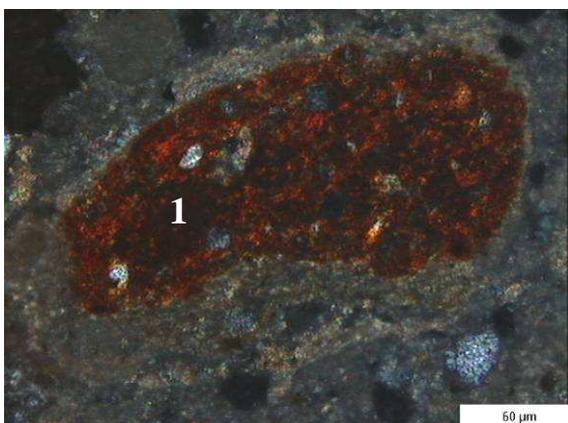


Figura 34 – SEL 2: Produto cerâmico de dimensões microscópicas (1) com pequenos grãos de quartzo no interior. Nicóis cruzados.

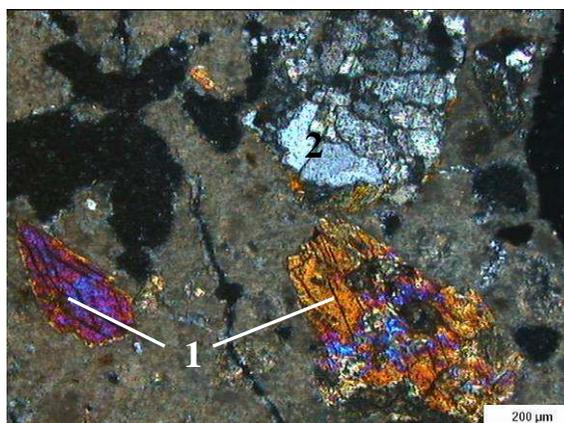


Figura 35 – SEL 2: Anfíbolas alteradas (1) e quartzo policristalino (2). Nicóis cruzados.

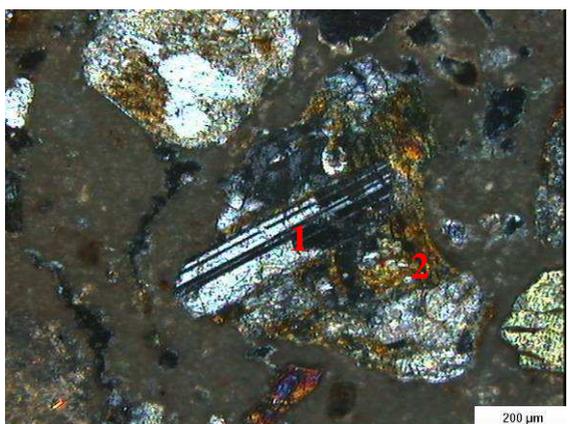


Figura 36 – SEL 2: Litoclasto com plagioclase (1) e outros feldspatos muito alterados, com substância de neofabricação anisótropa no interior do grão (2). Nicóis cruzados.

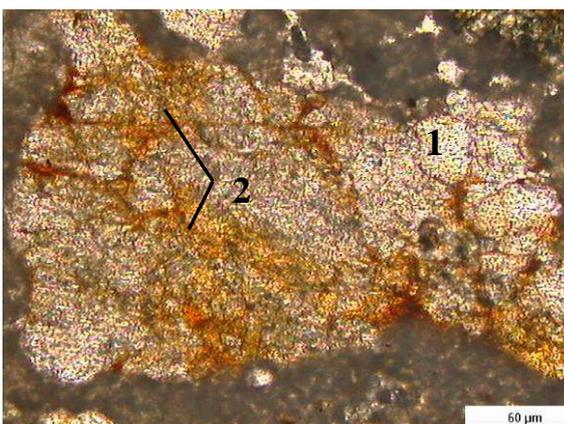


Figura 37 – SEL 2: Litoclasto com quartzo e feldspatos (1) muito alterados com substância neoformada castanha-avermelhada e amarelo-dourada a intruir facturas do grão (2). Luz paralela.

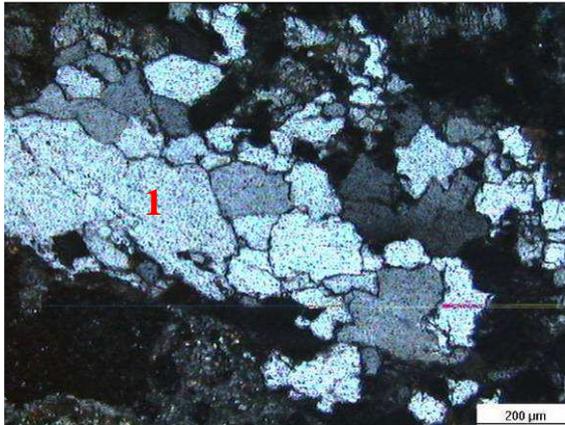


Figura 38 – SEL 2: Quartzito (1). Nicóis cruzados.

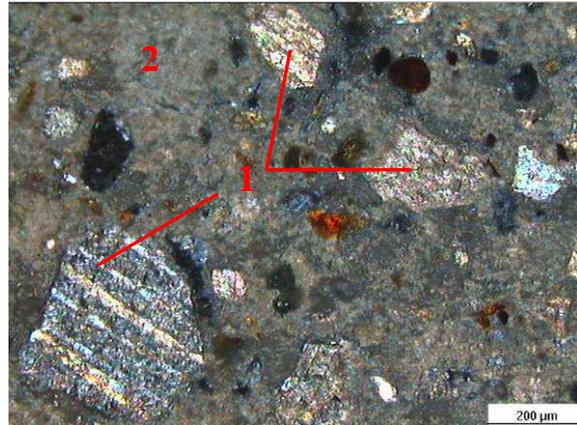


Figura 39 – SEL 3int: Agregados carbonatos (1) e ligante microcristalino (2). Nicóis cruzados.

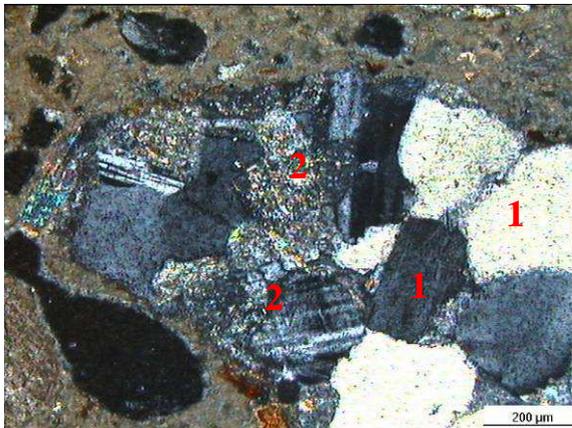


Figura 40 – SEL 1: Litoclasto com quartzo (1) e feldspatos (2) mais ou menos alterados, mostrando as tintas de polarização altas dos filossilicatos produtos de alteração. Nicóis cruzados.

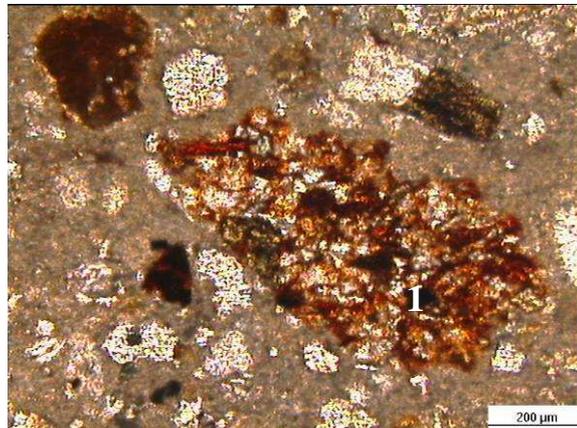


Figura 41 – SEL 1: Produto cerâmico (1) de cor castanho avermelhada com pequenos grãos de quartzo. Luz paralela.

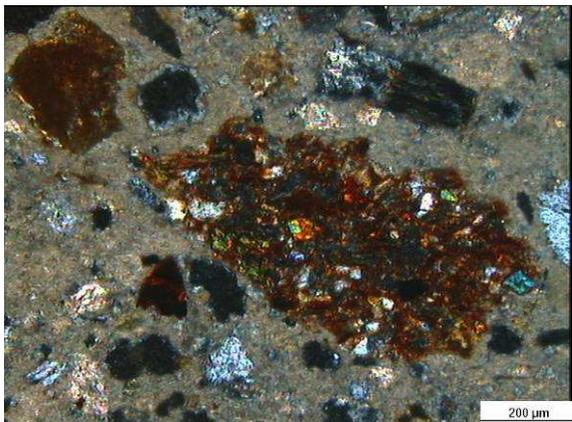


Figura 42 – SEL 1: Produto cerâmico (1) da fotografia anterior em nicóis cruzados, mostrando anisotropia.

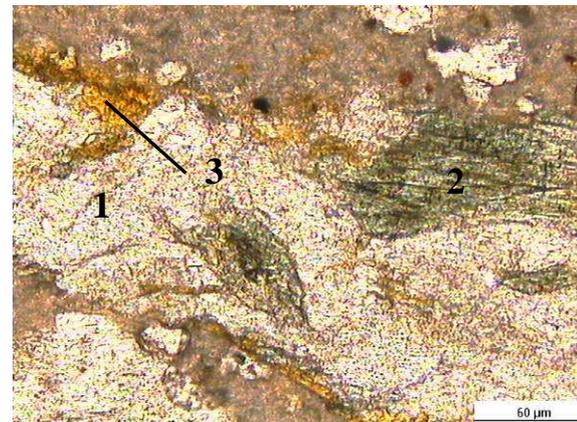


Figura 43 – SEL 1: Litoclasto com quartzo (1), clorite (2) e substância neoformada amarela dourada no contacto litoclasto/ligante (3). Luz paralela.

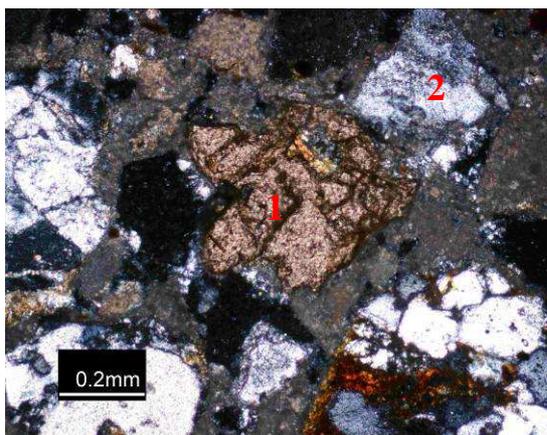


Figura 44 – SEL 2: Esfena (1) e grão de quartzo policristalino (2). Nicóis cruzados.

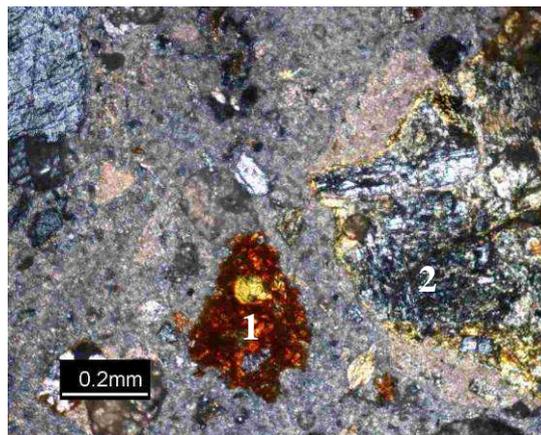


Figura 45 – SEL 3int: Produto cerâmico anisótropo de dimensões microscópicas (1) e feldspatos muito alterados (2). Nicóis cruzados.

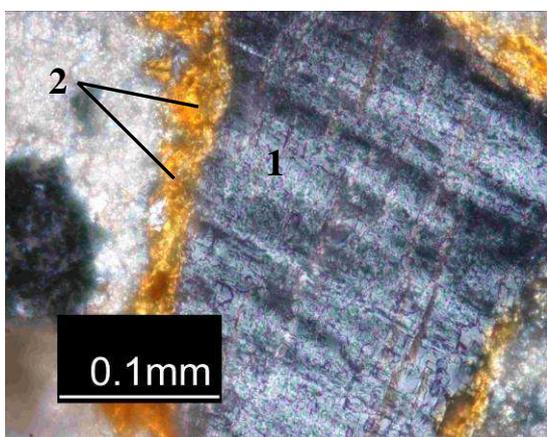


Figura 46 – SEL 3int: Plagioclase (1) com substância neoformada anisótropa na interface com o ligante (2). Nicóis cruzados.

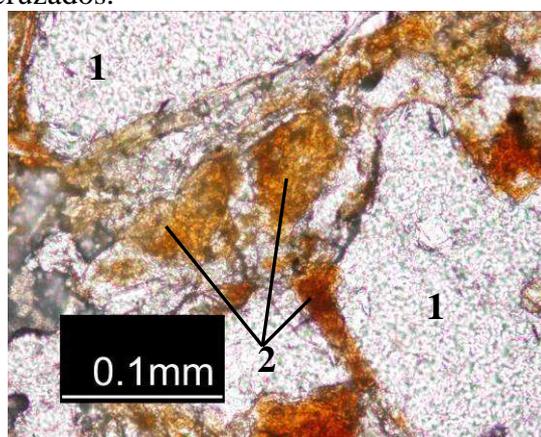


Figura 47 – SEL 3int: Quartzo (1) com substância neoformada castanha avermelhada e amarela dourada na interface (2). Luz paralela.

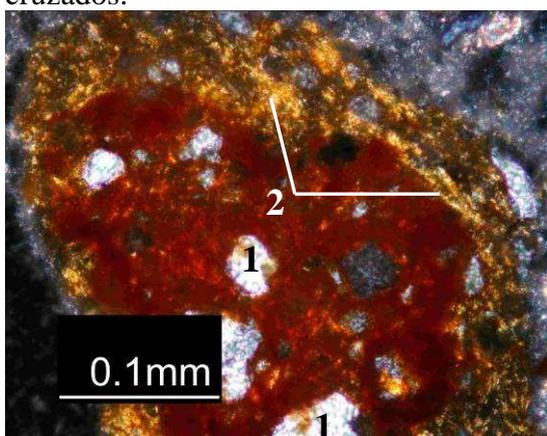


Figura 48 – SEL 2: Produto cerâmico anisótropo com grãos de quartzo (1) e substância neoformada anisótropa na interface com o ligante (2). Nicóis cruzados.

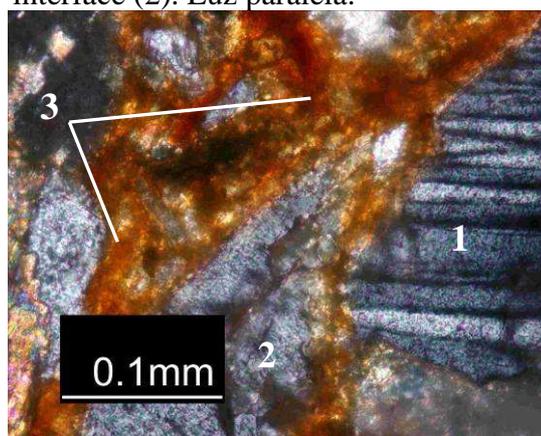


Figura 49 – SEL 2: Plagioclase (1), quartzo (2) e substância neoformada anisótropa na interface. Nicóis cruzados.

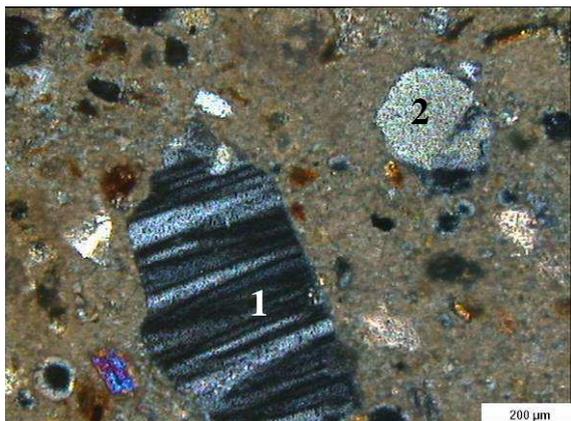


Figura 50 – SEL 1: Plagioclase não alterada (1) e grão de quartzo bem rolado (2). Nicóis cruzados.

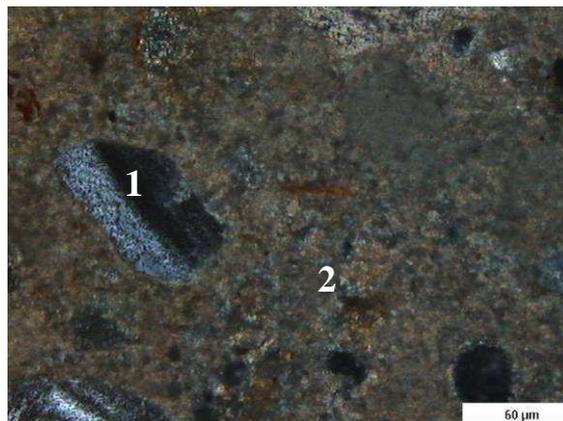


Figura 51 – SEL 1: Ortose não alterada (1). Nicóis cruzados. O ligante microcristalino, (2) exibe as tintas de polarização de ordem superior típicas da classe dos carbonatos. Nicóis cruzados.

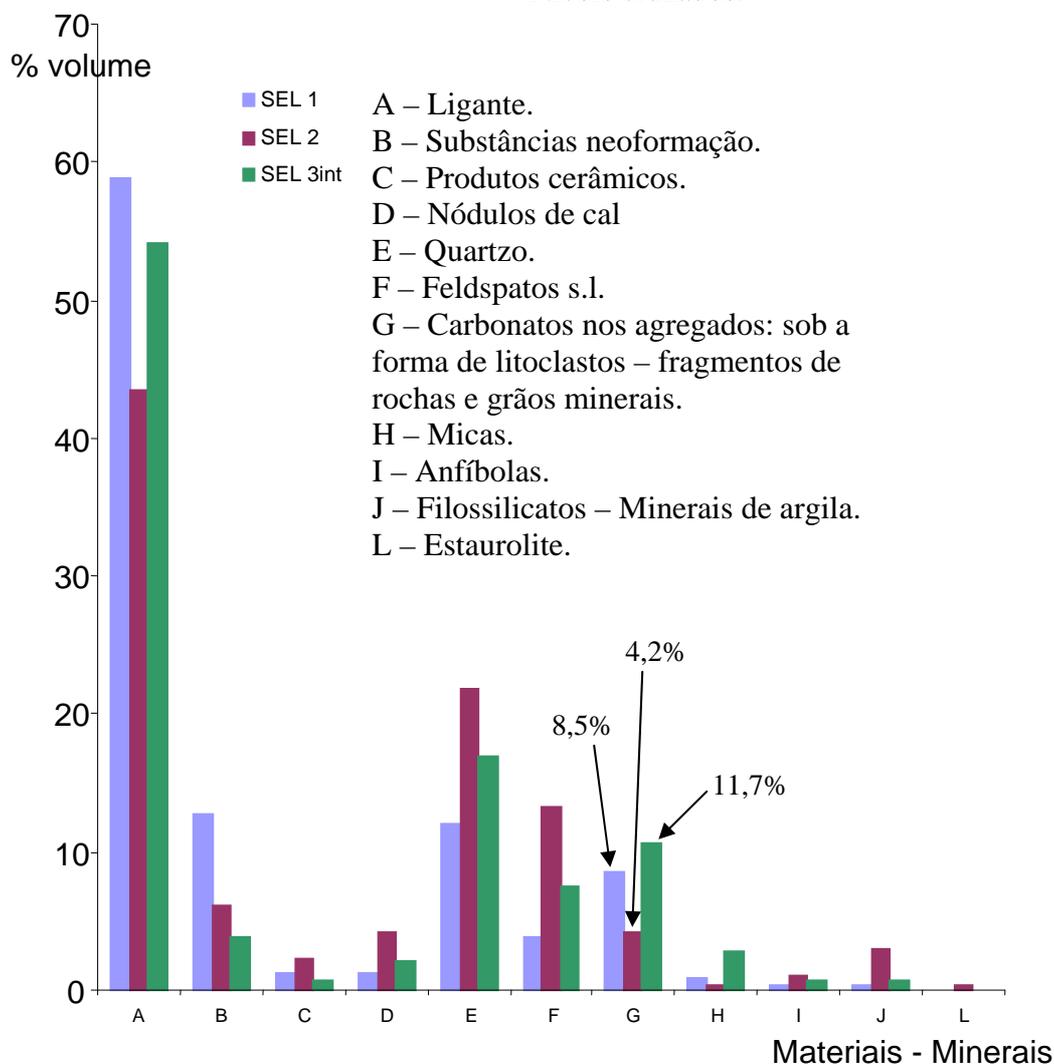


Figura 52 – Resultados da petrografia óptica quantitativa (contagem de pontos) das argamassas da Sé de Elvas.

O ligante das argamassas do Castelo da Amieira do Tejo, idêntico para as duas amostras AM 1 e AM 2, é microcristalino, apresenta relevo alto, não mostra pleocroísmo e tem cor castanha-amarelada em luz paralela. Apresenta as tintas de polarização elevadas (brancos de ordem superior) típicas da classe dos carbonatos, em nicóis cruzados. O agregado, também semelhante em ambas as amostras, quanto às espécies minerais e litológicas presentes (quadro 3), maioritariamente quartzo e quartzito, mostra algumas diferenças quanto ao grau de rolamento: os grãos de quartzo são subangulosos a subrolados em AM 1 e angulosos a subangulosos em AM 2. A distribuição de agregado mostra heterogeneidade, os nódulos de cal são abundantes e alguns de grandes dimensões. As substâncias de neoformação, pouco abundantes, têm relevo alto, cor amarelo-dourada e castanho-avermelhado em luz paralela, são anédricas e não pleocróicas e em nicóis cruzados maioritariamente anisótropas. Observou-se em 2 grãos de quartzo uma substância de neoformação de cor cinzenta, em luz paralela e isotrópica em nicóis cruzados, a formar um anel de reacção. Estas substâncias neoformadas encontram-se no contacto grão de agregado/ligante, pontualmente dispersas no ligante e a intruir fracturas dos agregados. As fotografias 53 a 66 das páginas seguintes ilustram os resultados da petrografia óptica para estas amostras.

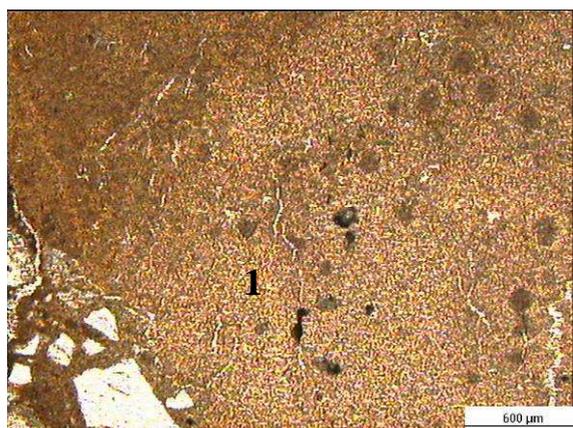


Figura 53 – AM 1: Nódulo de cal de cal (1) de grandes dimensões. Luz paralela.

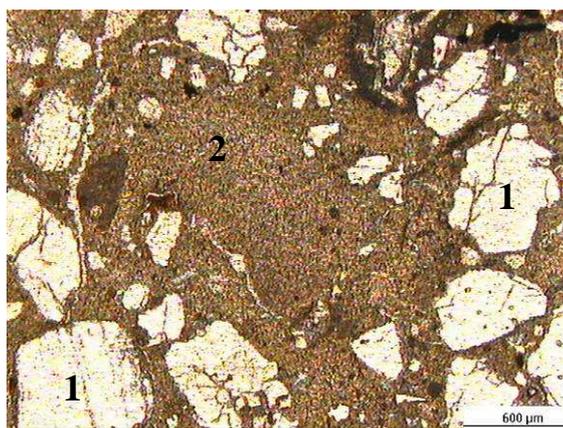


Figura 54 – AM 1: Grãos de quartzo com relevo alto (1) e nódulo de cal (2). Luz paralela.

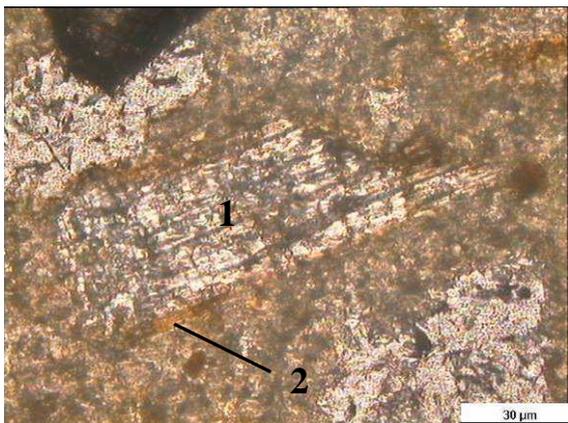


Figura 55 – AM 1: Grão de moscovite (1) com uma direcção de clivagem boa e hábito tabular típico e com substância neoformada amarela-dourada (2) na interface grão/ligante. Luz paralela.

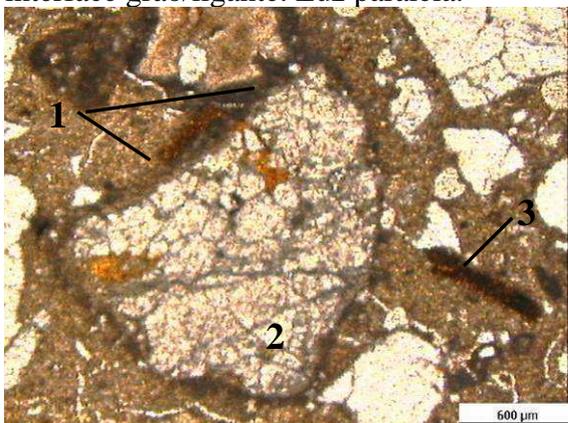


Figura 57 – AM 1: Substância de neoformação de cor cinzenta escura (1) na interface do grão de quartzo policristalino (2) com o ligante. Grão de biotite (3). Luz paralela.

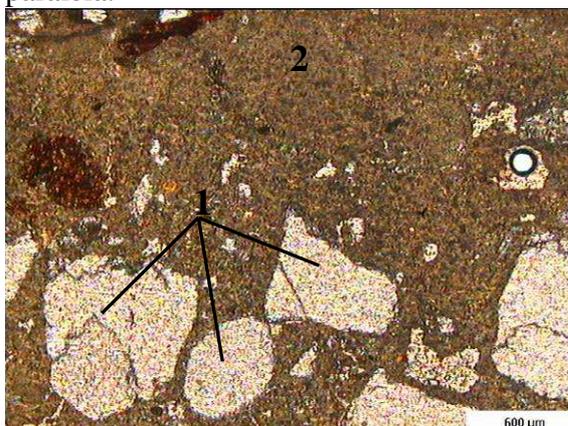


Figura 59 – AM 2: Grãos de quartzo com relevo alto (1) e nódulo de cal (2). Luz paralela.

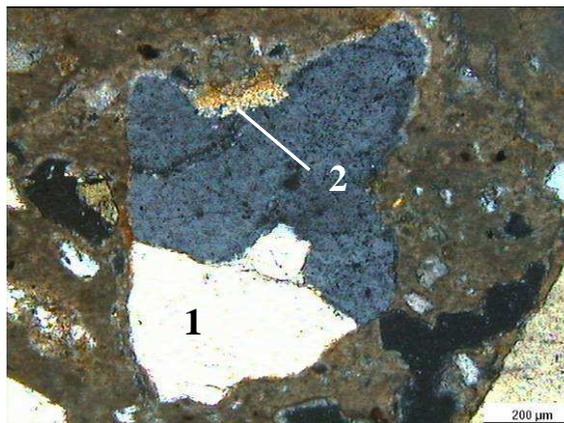


Figura 56 – AM 2: Grão de quartzo policristalino (1) com substância neoformada anisótropa na interface grão/ligante. Nicóis cruzados.

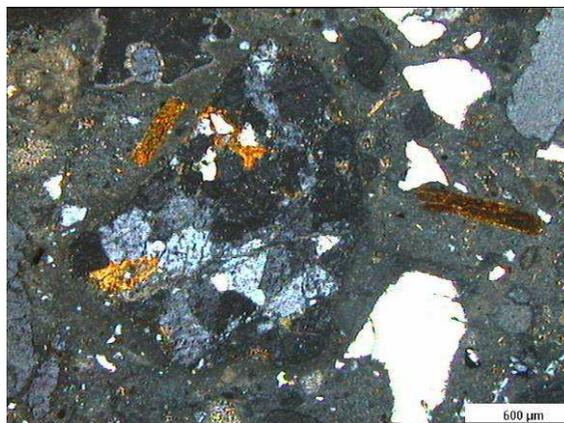


Figura 58 – AM 1: Fotografia anterior em nicóis cruzados, neste caso a substância neoformada é isótropa.



Figura 60 – AM 2: Grão de biotite (1) e substância neoformada pontualmente dispersa no ligante de cor amarela-dourada. Luz paralela.

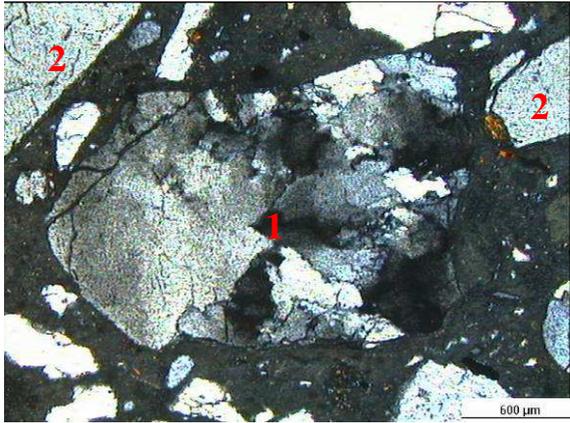


Figura 61 – AM 1: Litoclasto de quartzito (1) e grãos de quartzo (2). Nicóis cruzados.

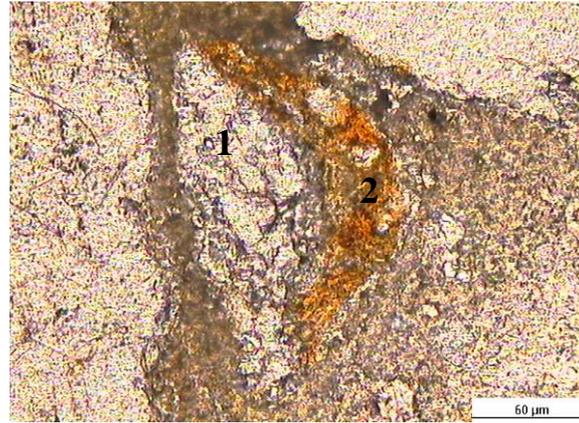


Figura 62 – AM 1: Quartzo policristalino (1) com substância neoformada amarela dourada na interface grão/ligante (2). Luz paralela.

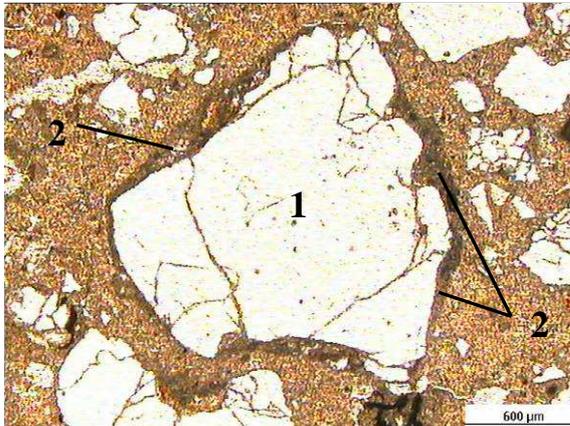


Figura 63 – AM 1: Quartzo (1) com substância neoformada cinzenta na interface grão/ligante. Luz paralela.

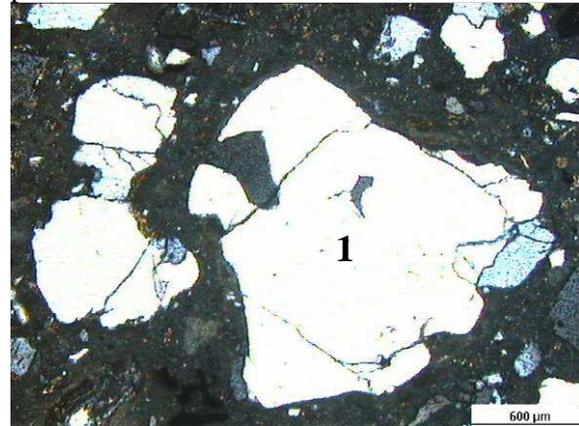


Figura 64 – AM 1: Mesmo grão de quartzo da fotografia anterior (1) em nicóis cruzados com substância neoformada isótropa.

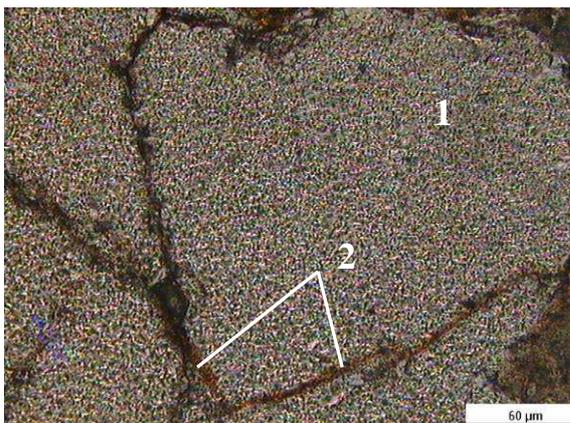


Figura 65 – AM 2: Grão de quartzo policristalino (1) com substância neoformada amarela dourada a intruir fracturas (2). Luz paralela.

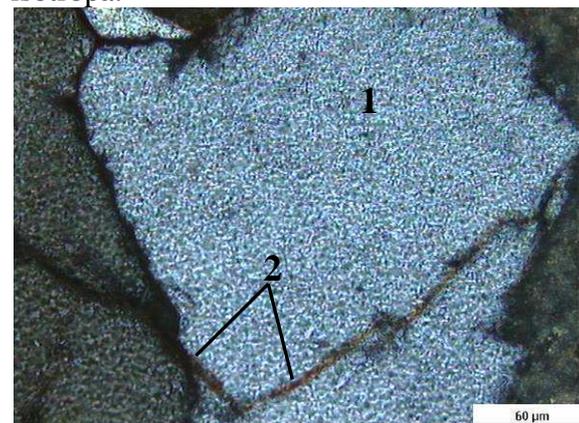


Figura 66 – AM 2: Mesmo grão de quartzo (1) da fotografia anterior em nicóis cruzados. A substância neoformada é anisótropa (2).

4.5 - Diffractometria de raios X

Procedimento

A composição mineralógica das argamassas determinou-se por comparação dos difractogramas de raios X obtidos com radiação $K\alpha_1$ do cobalto, num difractómetro Philips X'Pert (figura 3 do anexo 2) com os padrões da base de dados da “Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Center for Diffraction Data (JCPDS-ICDD)”. As condições de ensaio seguiram a metodologia utilizada no Núcleo de Materiais Metálicos de Departamento de Materiais do LNEC para estudos de caracterização de argamassas antigas, iguais para todas as amostras (Sé de Elvas e Castelo de Amieira do Tejo), nomeadamente condições de excitação de ampola de raios X e velocidade de varrimento. Com excepção da argamassa SEL 3ext, fizeram-se 2 ensaios para cada amostra: um com a fracção global e outro com a fracção fina. O enchimento do porta-amostras fez-se de modo a obter uma superfície plana. No caso da argamassa SEL 3int a quantidade de amostra não permitiu fazer o enchimento completo, foi portanto necessário utilizar um porta-amostras com base de silício.

A difracção de raios X dá informação sobre as fases cristalinas presentes nas amostras, no entanto é possível obter indirectamente dados sobre a composição. Uma das técnicas indirectas para obter estes dados é largamente utilizada na Petrografia de rochas carbonatadas e baseia-se no facto da estrutura dos carbonatos trigonais se expandirem (sensivelmente de uma maneira isotropa com o aumento da proporção de cálcio). É então possível construir curvas de calibração que relacionam a equidistância entre planos atómicos com a composição em termos de iões cálcio – magnésio. Utilizando o registro difractométrico da fracção fina e com o objectivo de relacionar os dados da difracção de raios X com a composição elementar do ligante a determinar por SEM - EDS, obteve-se uma curva de calibração, considerando a relação linear entre as equidistâncias dos planos (104) (pico mais intenso) dos carbonatos e a respectiva composição no que concerne à razão (Ca/Mg+Ca). Recorreu-se à base de dados “Crystallographic and Crystallochemical Database for Mineral and their Structural Analogues”, do “Institute of Experimental Mineralogy”, para obter a composição dos carbonatos e as referidas equidistâncias, que foram convertidas em ângulos 2θ para um difractograma obtido com radiação $K\alpha$ do cobalto ($\lambda=1.79 \text{ \AA}$).

Resultados

Nas figuras 67 a 72 apresentam-se os registos correspondentes às fracções globais e finas das argamassas da Sé de Elvas e do Castelo da Amieira do Tejo. Os registos a vermelho correspondem às fracções finas e a azul às fracções globais. Na figura 73, apresenta-se a curva de calibração da composição da calcite. Nos quadros 4 e 5, apresentam-se as composições mineralógicas qualitativas obtidas, adoptou-se uma notação que pretende traduzir, de modo aproximado, a abundância relativa de cada fase cristalina.

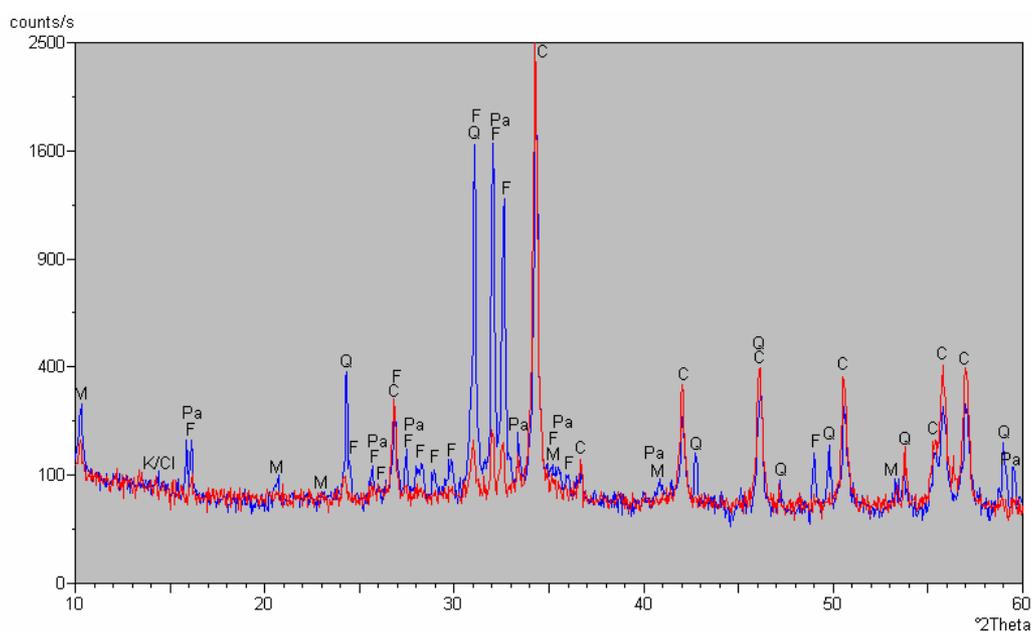


Figura 67 – Difractograma da argamassa SEL 1 (Sé de Elvas). Cores: o registo a azul corresponde à fracção global e o registo a vermelho à fracção fina. Símbolos: M – mica, K – caulinite, Cl – clorite, Pa – plagioclase, F – feldspato alcalino, Q – quartzo, C – calcite.

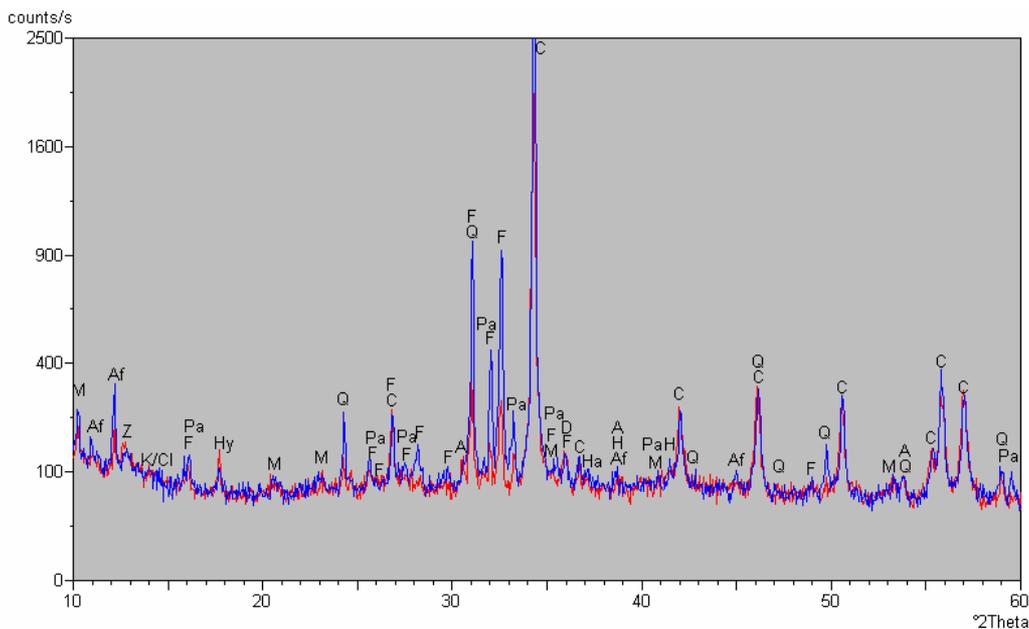


Figura 68 – Difractograma da argamassa SEL 2 (Sé de Elvas). Cores: o registo a azul corresponde à fracção global e o registo a vermelho à fracção fina. Símbolos: M – micas, Af – anfíbulas, Z – zeólitos, K – caulinite, Cl – clorite, Pa – plagioclase, F - feldspatos alcalinos, Hy – hidromagnesite, Q –quartzo, C – calcite, A – aragonite, D – dolomite, Ha – halite, H – hematite.

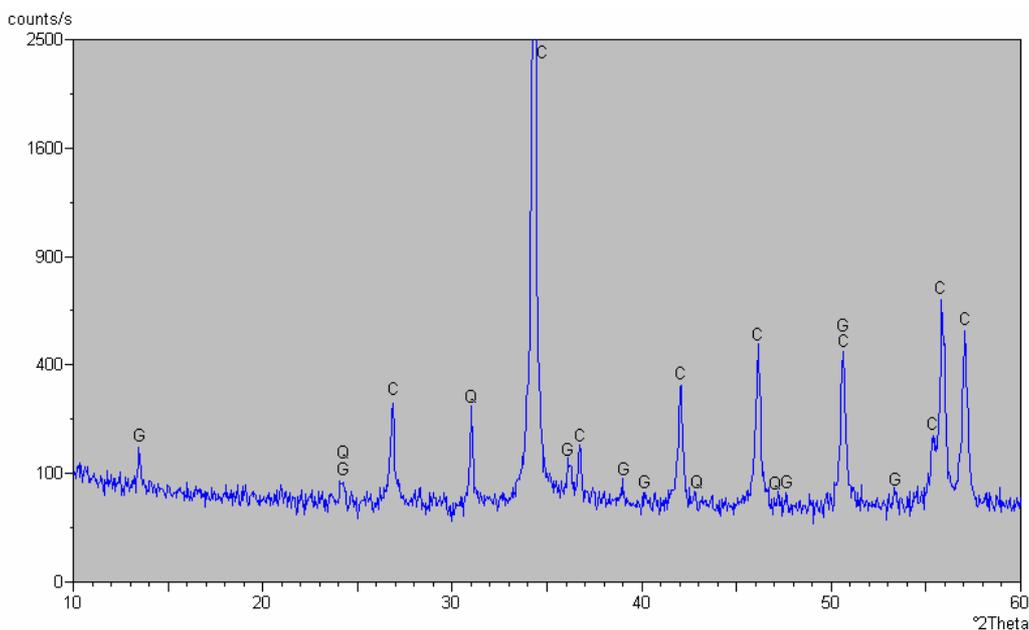


Figura 69 – Difractograma da fracção global da argamassa SEL 3ext (Sé de Elvas). Símbolos: G – gesso, Q – quartzo, C – calcite.

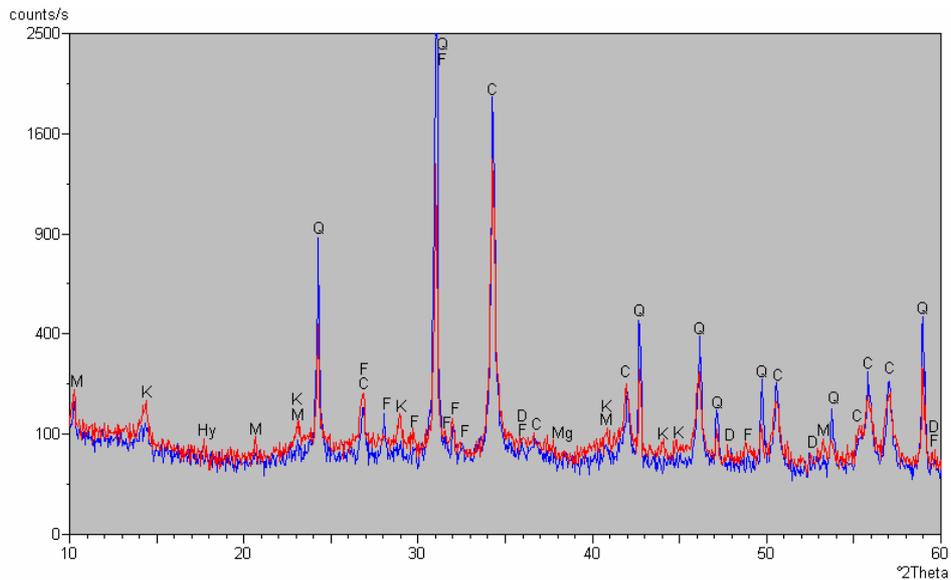


Figura 72 – Difractograma da argamassa AM 2 (Castelo de Amieira do Tejo). Cores: o registo a azul corresponde à fracção global e o registo a vermelho à fracção fina. Símbolos: M – mica, K – caulinite, Hy – hidromagnesite, Q – quartzo, C – calcite, F – feldspato alcalino, D – dolomite, Mg – magnesite.

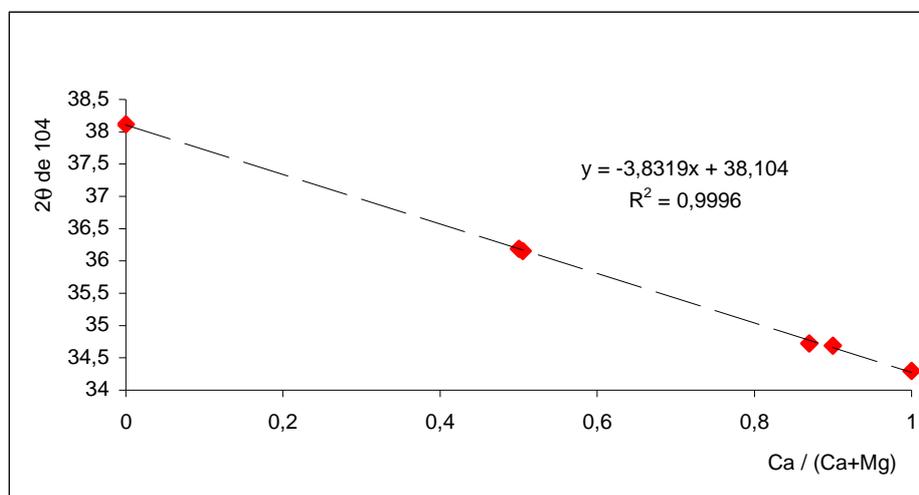


Figura 73 – Curva de calibração que relaciona a proporção atómica Ca/(Ca+Mg) e o ângulo 2θ (considerando a radiação Kα do cobalto) da reflexão 104 da calcite.

Para todas as argamassas, o pico mais intenso da calcite (sobretudo no ligante) corresponde a $2\theta = 34,4^\circ$ corresponde a um teor de cálcio calculado $Ca / (Ca + Mg)$, aproxima-se dos 99%,

i.e., a calcite presente, em todas as argamassas é uma calcite pura que, por vezes, coexiste com uma fase carbonatada com magnésio (dolomite, magnesite ou hidromagnesite).

No que concerne aos agregados, os resultados da difracção de raios X, sintetizados nos quadros 4 e 5 corroboram os resultados do estudo petrográfico, apresentados no quadro 3. Para as argamassas SEL 2 e SEL 3int da Sé de Elvas, considerando o pico mais intenso, a abundância relativa de calcite nas fracções globais é semelhante à das fracções finas. Este resultado, tendo em consideração o modo de preparação das fracções finas e globais, está de acordo com a presença de agregados carbonatos, detectados por petrografia óptica, nestas argamassas. O ligante em causa para todas as amostras é constituído principalmente por calcite com uma contribuição de outros carbonatos: dolomite, aragonite e hidromagnesite para a argamassa SEL 2; dolomite e magnesite para as duas argamassas do Castelo de Amieira do Tejo e hidromagnesite para a amostra AM 2.

Quadro 4 – Composição mineralógica qualitativa, obtida por DRX, das argamassas da Sé de Elvas. Símbolos: + + + proporção elevada, + + proporção média, + proporção baixa, Vtg vestígios, ? dúvidas na presença.

Compostos cristalinos identificados	Amostras						
	SEL 1		SEL 2		SEL 3int		SEL 3ext
	Fracção Global	Fracção Fina	Fracção Global	Fracção Fina	Fracção Global	Fracção Fina	Fracção Global
Quartzo	++	Vtg.	++	+	+	Vtg.	Vtg.
Feldspato	++	Vtg.	++	+	++	Vtg.	
Plagioclase	++	Vtg.	+++	+	++	Vtg.	
Caulinite	Vtg.	Vtg.	Vtg.		Vtg.	Vtg.	
Clorite	Vtg.	Vtg.	Vtg.		Vtg.	Vtg.	
Mica	+	Vtg.	+	Vtg.	+	Vtg.	
Calcite	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Dolomite			?	Vtg.			
Aragonite			Vtg.	Vtg.			
Hidromagnesite			Vtg.	+			
Anfíbola			Vtg.		+	Vtg.	
Gesso					Vtg.	Vtg.	+
Trona					Vtg.	?	
Halite			Vtg.	Vtg.			
Hematite			Vtg.	?	Vtg.	?	
Zeólito			+	+	Vtg.	Vtg.	

Quadro 5 - Composição mineralógica qualitativa, obtida por DRX, das argamassas do Castelo de Amieira do Tejo. Símbolos: + + + proporção elevada, + + proporção média, + proporção baixa, Vtg vestígios.

Compostos cristalinos identificados	Amostras			
	AM 1		AM 2	
	Fracção Global	Fracção Fina	Fracção Global	Fracção Fina
Quartzo	+++	++	++	++
Feldspato alcalino	+	Vtg.	Vtg.	Vtg.
Caulinite	Vtg.	+	Vtg.	+
Mica	+	+	Vtg.	+
Calcite	++	+++	++	++
Dolomite	Vtg.	Vtg.	Vtg.	Vtg.
Magnesite	Vtg.	+		Vtg.
Hidromagnesite				Vtg.
Carboaluminato de cálcio hidratado	Vtg.	+		

4.6 - Análise termogravimétrica

Procedimento

A análise termogravimétrica foi utilizada para identificar e determinar os teores de constituintes voláteis presentes nas argamassas. Utilizou-se uma termobalança Setaram (figura 4, anexo 2) com as mesmas condições experimentais para todas as amostras, *i.e.*, velocidade de aquecimento uniforme de 10°C/minuto no intervalo de temperatura entre 20° C e 1000° C sob atmosfera de argon.

Resultados

Nas figuras das páginas seguintes, apresentam-se os resultados da análise termogravimétrica das argamassas da Sé de Elvas e do Castelo de Amieira do Tejo (figuras 74 a 79). Nos quadros 6 e 7, sintetizam-se estes resultados para as amostras dos dois monumentos. Os valores das perdas de massa, obtidos nas curvas DTG (termogravimétrica diferencial) e calculados pelo software do equipamento a partir da curva TG (termogravimétrica) estão expressos em relação à massa inicial, em mg.



Figura 74 – Termograma da argamassa SEL 1 (Sé de Elvas). O registo a preto corresponde à curva TG e a vermelho à curva DTG.



Figura 75 – Termograma da argamassa SEL 2 (Sé de Elvas). O registo a preto corresponde à curva TG e o vermelho à curva DTG.

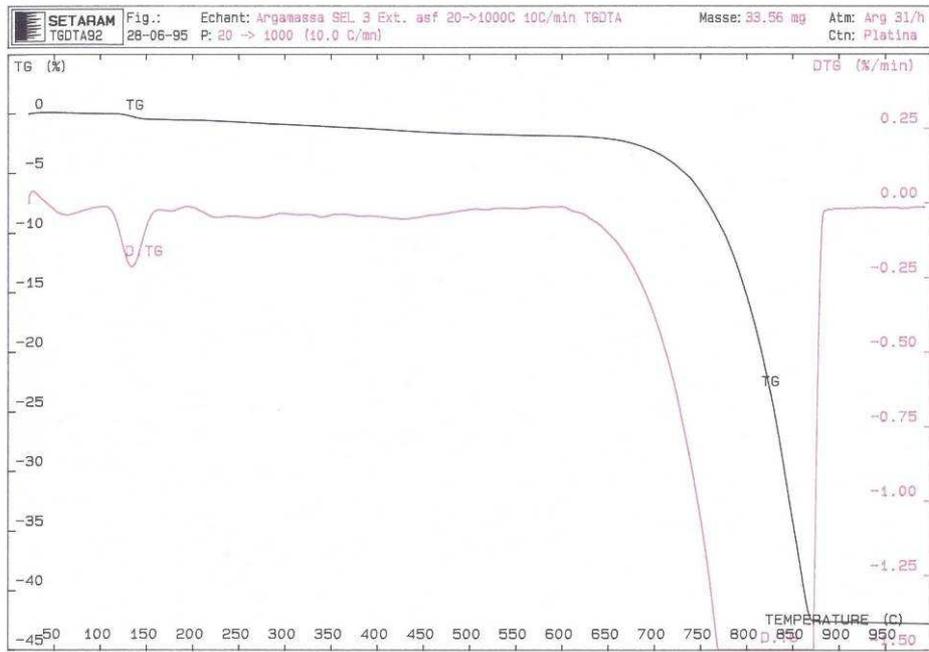


Figura 76 – Termograma da argamassa SEL 3ext (Sé de Elvas). O registo a preto corresponde à curva TG e a vermelho corresponde à curva DTG

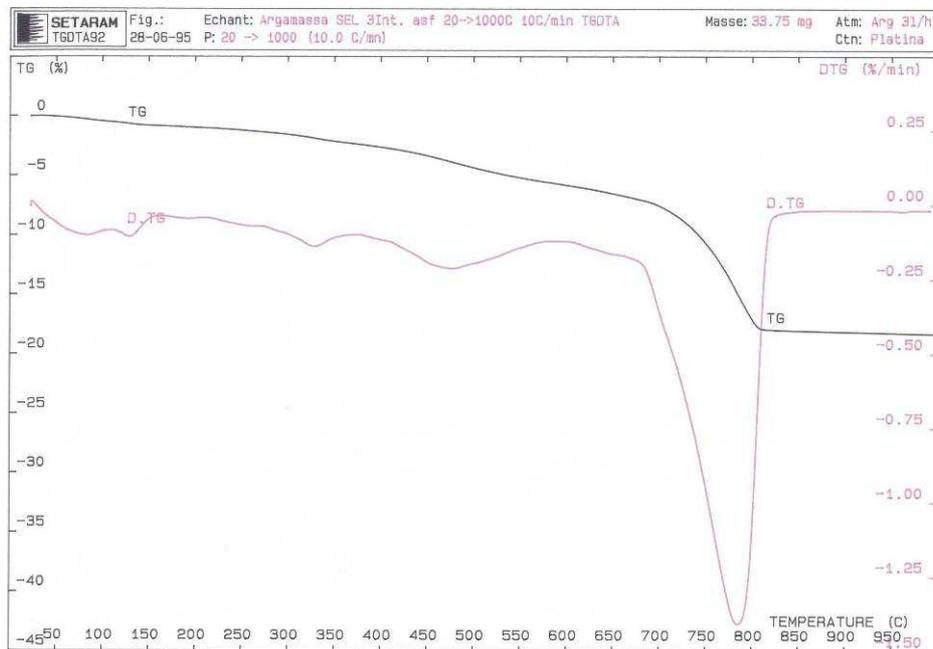


Figura 77 - Termograma da argamassa SEL 3int (Sé de Elvas). O registo a preto corresponde à curva TG e a vermelho à curva DTG.



Figura 78 - Termograma da argamassa AM 1 (Castelo de Amieira do Tejo). O registo a preto corresponde à curva TG e a vermelho à curva DTG.



Figura 79 - Termograma da argamassa AM 2 (Castelo de Amieira do Tejo). O registo a preto corresponde à curva TG e a vermelho à curva DTG.

Quadro 6 – Valores de perda de massa (em %) das amostras da Sé de Elvas

Amostras	Gamas de Temperatura (°C)					
	20 → 200	200 → 360	360 → 500	500 → 610	610 → 680	680 → 900
SEL 1	1.12	1.88		16.88		
SEL 2	1.59	2.11	4.54	2.44	2.23	12.73
SEL 3int	1.00	1.25	3.71		12.53	
SEL 3ext	0.54	1.17		40.90		

A interpretação dos registos TG/DTG foi realizada com base nos factos de que a temperatura a que cada componente volátil é libertado, depende da natureza da ligação química desse componente ao restante composto, e que é possível atribuir a cada zona de temperatura uma reacção específica.

A argamassa SEL 1, mostra apenas uma perda de massa acentuada, devida à descarbonatação da calcite (500 – 900 °C), este mineral é também o único carbonato detectado por DRX nesta argamassa. As perdas de massa no intervalo de 200 a 500 °C, atribuem-se à presença de minerais de argila – caulinite e/ou clorite também detectados nesta argamassa por DRX. Para o caso da argamassa SEL 2 as diferentes temperaturas de descarbonatação, compreendidas no intervalo 500 – 900 °C atribuem-se à presença de diferentes espécies de carbonatos, também detectados por DRX, nesta argamassa: hidromagnesite, aragonite e dolomite. Para o caso da argamassa SEL 3int, as duas perdas de massa que ocorrem no intervalo de 200 a 610 °C, foram atribuídas à presença de zeólitos e/ou à desidroxilação da clorite e caulinite, detectados nesta argamassa por DRX. Para o caso da argamassa SEL 3ext, as perdas entre 20 – 200 °C, deverão ser devidas ao gesso, uma vez que, os resultados da DRX, indicam que esta amostra é constituída por 3 fases: a calcite, o gesso e o quartzo. De entre os carbonatos, a calcite é o que possui temperaturas de descarbonatação mais elevadas. De acordo com os termogramas e a síntese de resultados do quadro 6, a calcite é o carbonato mais abundante em todas as argamassas da Sé de Elvas, uma vez que, as maiores perdas de massa, se verificam no intervalo de temperatura mais elevado (700 – 900 °C).

Quadro 7 – Valores de perda de massa (em %) das amostras do Castelo de Amieira do Tejo

Amostras	Gama de temperaturas (°C)			
	20 → 240	240 → 440	440 → 600	600 → 900
AM 1	2.35	2.58	4.41	12.10
AM 2	1.15	1.48	3.96	13.23

No caso das amostras da Amieira do Tejo, obteve-se: de 20 a 240 °C - perdas de massa devidas à água adsorvida e estrutural. De 240 a 440 °C - zona de perda de massa atribuída à desidratação de compostos hidratados e/ou decomposição de compostos orgânicos eventualmente presentes; a argamassa AM 1 apresenta perdas de massa nos intervalos de temperatura de 440 – 660 °C e 600 – 900 °C, que podem atribuir-se quer à descarbonatação dos diferentes carbonatos, detectados por DRX (dolomite, magnesite e calcite) quer à desidroxilação de minerais de argila, também presentes nesta argamassa, de acordo com os resultados do mesmo ensaio. Para a argamassa AM 2 as perdas de massa ocorrem nos mesmos intervalos de temperatura que a argamassa AM 1, e estas perdas são atribuídas aos mesmos materiais (diferentes carbonatos e/ou minerais de argila). Para a argamassa AM 1, as perdas de massa que ocorreram no intervalo de 440 – 600 °C podem ser também devidas à presença de carboaluminato de cálcio hidratado, detectado nesta argamassa por DRX. Para ambas as argamassas, as maiores perdas de massa ocorreram no intervalo de 600 – 900 °C, *i.e.*, zona de descarbonatação da calcite, conseqüentemente, e também de acordo com os resultados da DRX, a calcite é o carbonato mais abundante nas argamassas do Castelo de Amieira do Tejo.

4.7 - Microscopia de electrónica de varrimento

Procedimento

A microscopia electrónica de varrimento realizou-se num microscópio electrónico de varrimento JEOL 6400 com um espectrómetro de raios X dispersivo de energia, OXFORD INCA X-Sight, figura 5 do anexo 2, utilizando as mesmas condições experimentais para todas as amostras e de acordo com a metodologia utilizada no Núcleo de Materiais Metálicos do Departamento de Materiais do LNEC para argamassas antigas, *i.e.*, voltagem do feixe electrónico 15 keV a uma distância da amostra de 15 mm.

Fizeram-se observações em fractura fresca com imagens de electrões secundários e observações em lâmina delgada com imagens de electrões retrodifundidos. Com as observações em fractura fresca pretendeu-se analisar aspectos microtexturais das argamassas, *e.g.*, porosidade e eventualmente observar a presença de substâncias, não detectadas nos outros ensaios. A utilização do EDS (espectrómetro de raios X dispersivo de energia) foi

direccionada para a microanálise elementar semi-quantitativa do ligante (por comparação dos espectros experimentais com espectros padrão, nomeadamente sílica, albite, óxido de magnésio, trióxido de alumínio, sulfureto de ferro, cloreto de potássio, feldspato potássico, wollastonite e de ferro metálico) e estudo da composição elementar de alguns agregados.

O objectivo das observações nas lâminas delgadas foi obter a composição elementar das substâncias neoformadas e produtos cerâmicos detectados por microscopia óptica de transmissão. Como já foi referido, por substâncias neoformadas, entende-se, materiais dispersos no ligante, na interface ligante/agregado ou a intruir fracturas dos grãos de agregado, cujas características não correspondem a minerais preexistentes nos agregados.

Resultados

As observações das lâminas delgadas das amostras da Sé de Elvas (SEL 1, SEL 2 e SEL 3) mostram que a composição das substâncias neoformadas, detectadas por petrografia óptica, correspondem a aluminosilicatos e/ou silicatos (com alumínio) de cálcio. Esta composição, de acordo com diversos autores corresponde aos produtos das reacções pozolânicas. Nestas argamassas, por vezes, o cálcio não é dominante e surgem elementos mais importantes como o ferro, magnésio e potássio. Esta composição pode indicar a utilização de um ligante com uma composição mais diversificada. Salienta-se que as substâncias neoformadas, observadas no contacto agregado/ligante e a intruir fracturas dos agregados apresentam uma composição semelhante para agregados de natureza diversa: silicatos (quartzo e feldspatos) e carbonatos. As figuras 80a, b, e espectros EDS correspondentes ilustram a situação de uma substância neoformada no contacto plagioclase/ligante e feldspato alcalino/ligante, respectivamente. A figura 80c, e espectro EDS correspondente ilustra as substâncias neoformadas a intruir uma fractura de um grão de carbonato (calcite). A figura 81a, mostra a situação de substância neoformada a intruir um grão de quartzo. Algumas substâncias com as mesmas propriedades ópticas das neoformadas exibiram uma composição diferente, são aluminosilicatos e/ou silicatos (com alumínio) de potássio, magnésio e sódio (figura 81b). Acerca desta composição não se encontrou, na bibliografia consultada, nenhuma referência que permita relacioná-la com as reacções pozolânicas. De facto a ausência de cálcio mostra que estas substâncias não são produtos de reacções pozolânicas, uma vez que, estas envolvem a participação do ligante (cal). Foi também possível conhecer a composição química elementar dos produtos

cerâmicos, conhecidos por pozolanas artificiais, detectados por petrografia óptica. Esta composição corresponde a aluminosilicatos de ferro, magnésio, potássio, cálcio e titânio, possivelmente provenientes dos minerais de argila, constituintes principais do barro utilizado no fabrico destes produtos (figura 81c).

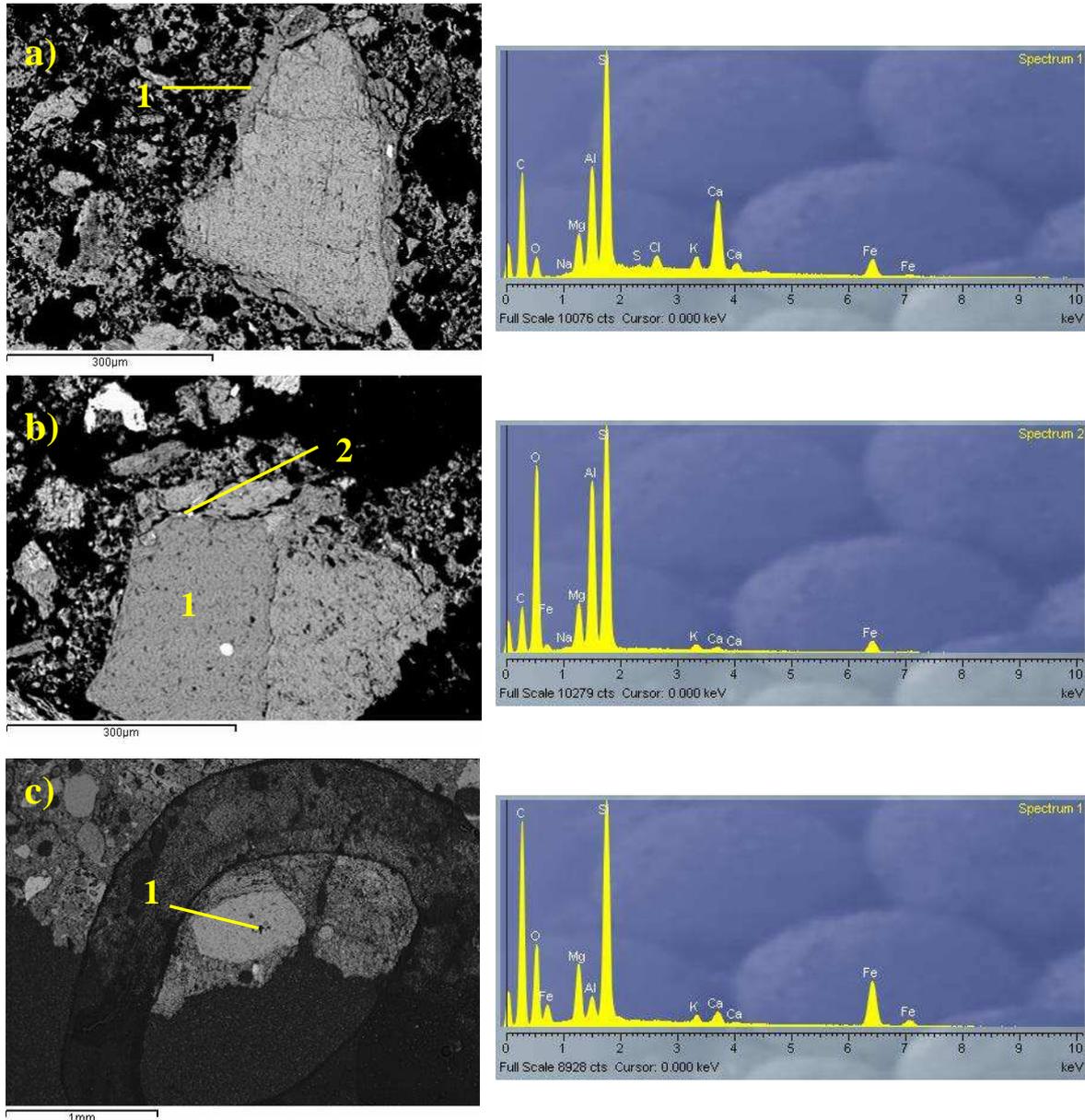


Figura 80 – a) SEL 3: Substância neoformada no contacto plagioclase/ligante (1) e EDS correspondente de aluminosilicatos e/ou silicatos (com alumínio) de cálcio, ferro, potássio e magnésio; b) SEL 2: Feldspato alcalino (1) com substância neoformada no contacto mineral/ligante (2) e EDS correspondente dos aluminosilicatos e/ou silicatos (com alumínio) de magnésio, ferro, cálcio e sódio; c) SEL 2: Substância neoformada a intruir fractura de um grão de calcite e EDS corresponde à substância neoformada, silicatos (com alumínio) e/ou aluminosilicatos com, magnésio, ferro, cálcio e potássio.

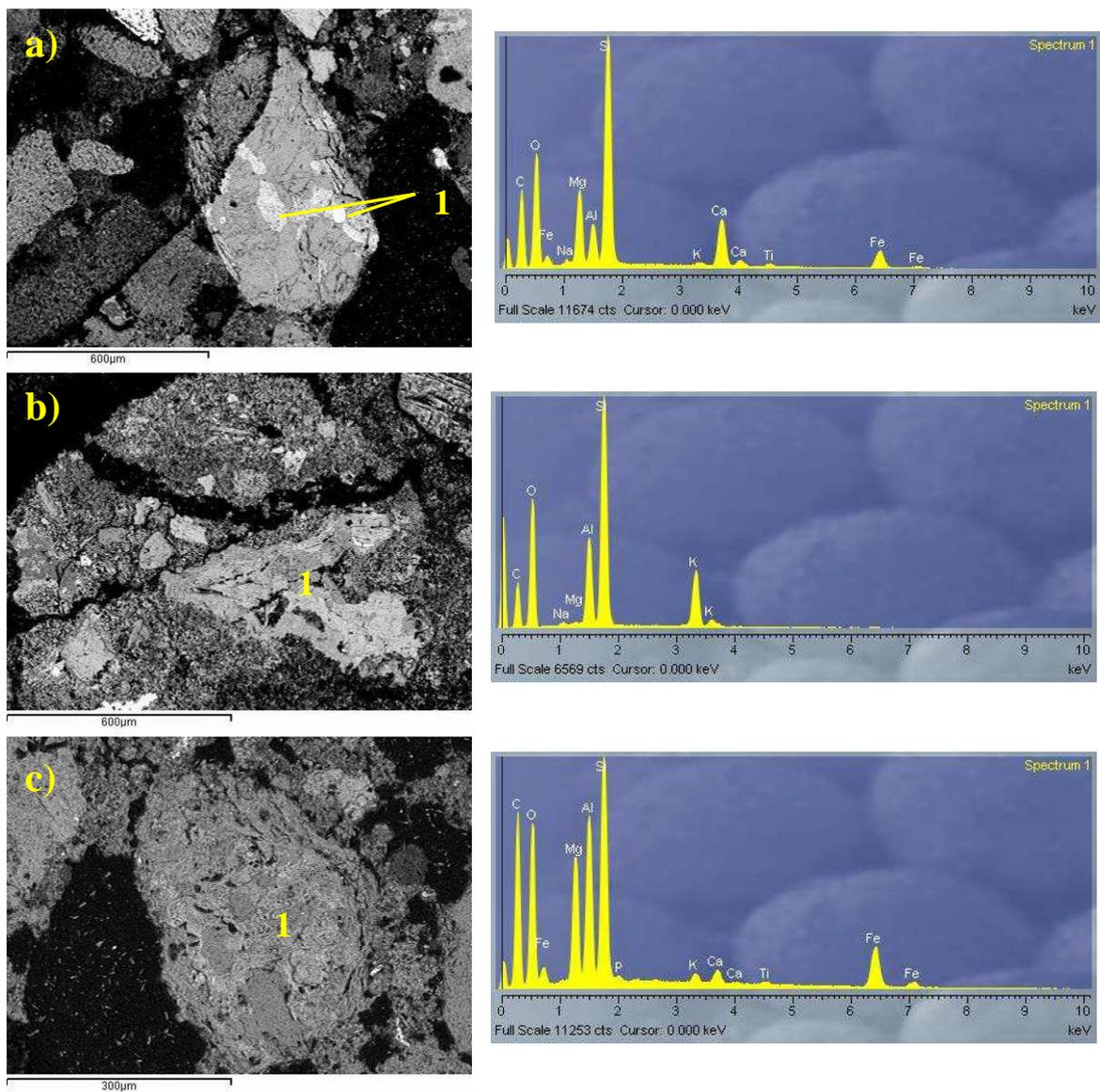


Figura 81 – a) SEL 3: substância neoformada no interior de grão de quartzo (1) e EDS correspondente de silicatos (com alumínio) e/ou aluminosilicatos de cálcio com magnésio, ferro, potássio, e titânio; b) substância com as propriedades das neoformadas no ligante (1) e EDS correspondente de aluminosilicatos e/ou silicatos (com alumínio) de potássio, magnésio e sódio; c) produto cerâmico (1) e EDS correspondente a aluminosilicatos de ferro, magnésio, potássio, cálcio e titânio.

As argamassas do Castelo de Amieira do Tejo apresentaram para as substâncias neoformadas uma variedade composicional maior do que as do caso anterior. A composição destas substâncias corresponde a silicatos de cálcio com magnésio, alumínio e outros cátions, ou aluminatos de cálcio com magnésio e ferro, ou aluminosilicatos de cálcio com magnésio. Tal como foi acima referido, estes compostos são atribuídos ao desenvolvimento de reacções pozolânicas. Algumas substâncias com as mesmas propriedades ópticas das neoformadas são

aluminossilicatos e/ou silicatos de potássio. Tal como já foi referido, no caso anterior (Sé de Elvas), estas substâncias, devido à ausência de cálcio, não correspondem a produtos das reacções pozolânicas. Na figura 82 e espectros EDS correspondentes, obtidos em dois pontos distintos de uma substância neoformada no contacto grão de quartzo/ligante, observa-se que aquela substância não é homogénea: exhibe silicatos (com alumínio) e/ou aluminossilicatos de cálcio com magnésio, e outros catiões e aluminatos de cálcio com magnésio, ferro e silício. As substâncias neoformadas detectadas no ligante mostram uma composição química elementar correspondente a aluminossilicatos de cálcio, magnésio e ferro, enriquecidos em magnésio relativamente ao cálcio, a figura 83 e espectro EDS, ilustra este resultado.

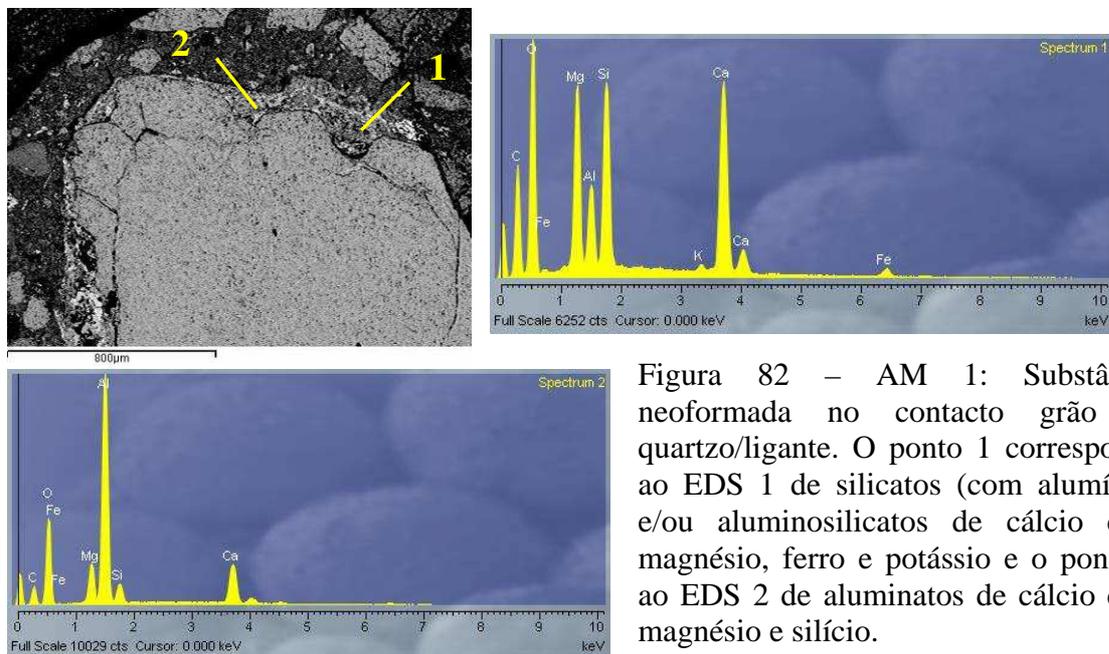


Figura 82 – AM 1: Substância neoformada no contacto grão de quartzo/ligante. O ponto 1 corresponde ao EDS 1 de silicatos (com alumínio) e/ou aluminossilicatos de cálcio com magnésio, ferro e potássio e o ponto 2 ao EDS 2 de aluminatos de cálcio com magnésio e silício.

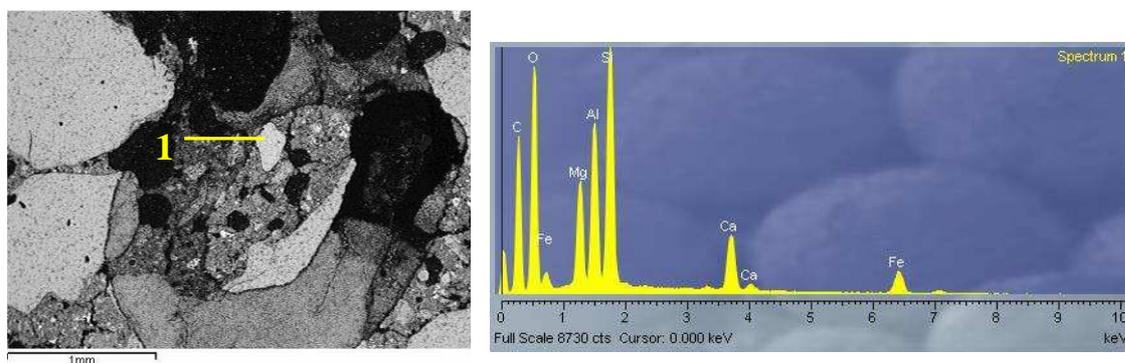


Figura 83 – AM 2: Substância neoformada no ligante (1) e EDS correspondente de aluminossilicatos de cálcio, magnésio e ferro.

A microscopia electrónica de varrimento em fractura fresca e respectiva microanálise semiquantitativa do ligante das argamassas da Sé de Elvas, mostrou que, à excepção da amostra SEL 2, este é principalmente constituído por cálcio com quantidades menores de outros elementos, *e.g.*, silício, magnésio, alumínio, ferro e sódio. Para a amostra SEL 2 e as argamassas do Castelo de Amieira do Tejo, especialmente para a amostra AM 2, a microanálise mostrou uma quantidade de magnésio próxima da quantidade de cálcio (quadro 8). Este resultado está de acordo com os resultados da difracção de raios X que mostraram para a amostra SEL 2 a presença de dolomite e hidromagnesite, para a amostra AM 1 a presença de magnesite e dolomite e para a argamassa AM 2 a presença de magnesite, dolomite e hidromagnesite. A microanálise semiquantitativa indica que estas amostras possuem um ligante parcialmente dolomítico. Para as outras argamassas da Sé de Elvas (SEL 1 e SEL 3), a predominância de cálcio no ligante está também de acordo com os resultados da difracção de raios X que evidenciou a calcite como único carbonato presente. Apresentam-se no quadro 8 os resultados da microanálise realizada para as amostras acima referidas.

Quadro 8 - Composição elementar semiquantitativa obtida por EDS (% atómica).

Elementos	Amostras				
	SEL 1	SEL 2	SEL 3	AM 1	AM 2
Oxigénio	68.75	63.41	62.85	69.20	65.69
Sódio	0.11	0.76	0.96	0.07	0.45
Magnésio	1.14	11.03	1.26	9.52	9.11
Alumínio	1.02	0.91	0.87	1.60	3.37
Silício	2.98	4.04	1.99	3.81	9.21
Enxofre	0.16	0.07	1.01	0.19	0.63
Cloro	0.03	1.62	0.34	0.07	0.32
Potássio	0.04	0.08	0.00	0.26	1.22
Cálcio	25.51	17.58	30.25	14.85	9.47
Ferro	0.28	0.51	0.45	0.46	0.54
Total	100.02	100.01	99.98	100.03	100.01

As observações em fractura fresca mostraram que todas as argamassas estudadas apresentam uma porosidade heterogénea relativamente à distribuição, tamanho e forma dos poros e topografia irregular (figura 84a) Foi possível detectar a presença de matéria orgânica – carvão (figura 84b) e materiais biológicos, usados como aditivos ou que se desenvolveram posteriormente (colonizações biológicas), com morfologias diversas e mais abundantes nas

argamassas do Castelo de Amieira do Tejo (figuras 85 a, b). Na argamassa SEL 2, observou-se um grão de quartzo alterado, possivelmente por dissolução, devida ao meio alcalino da cal, que exhibe também no contacto com o ligante silicatos de magnésio, alumínio e outros elementos (figura 86 a). A argamassa SEL 2 exibiu recristalizações de aragonite no ligante (figura 86 b).

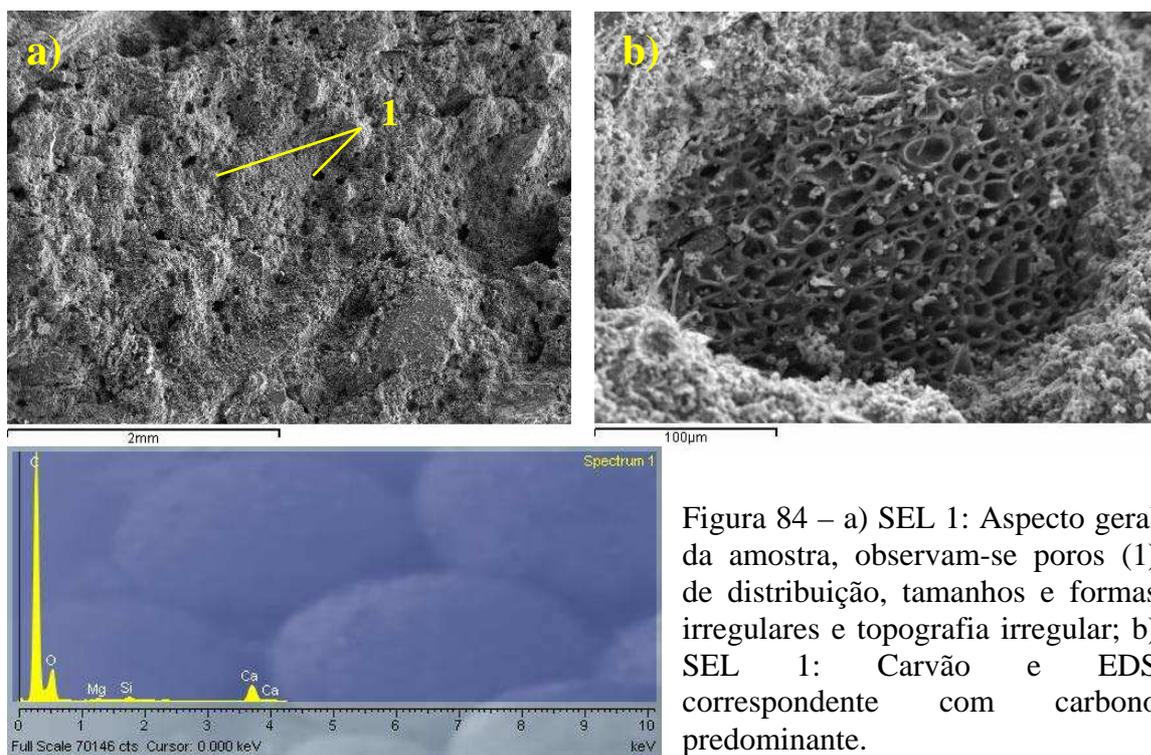


Figura 84 – a) SEL 1: Aspecto geral da amostra, observam-se poros (1) de distribuição, tamanhos e formas irregulares e topografia irregular; b) SEL 1: Carvão e EDS correspondente com carbono predominante.

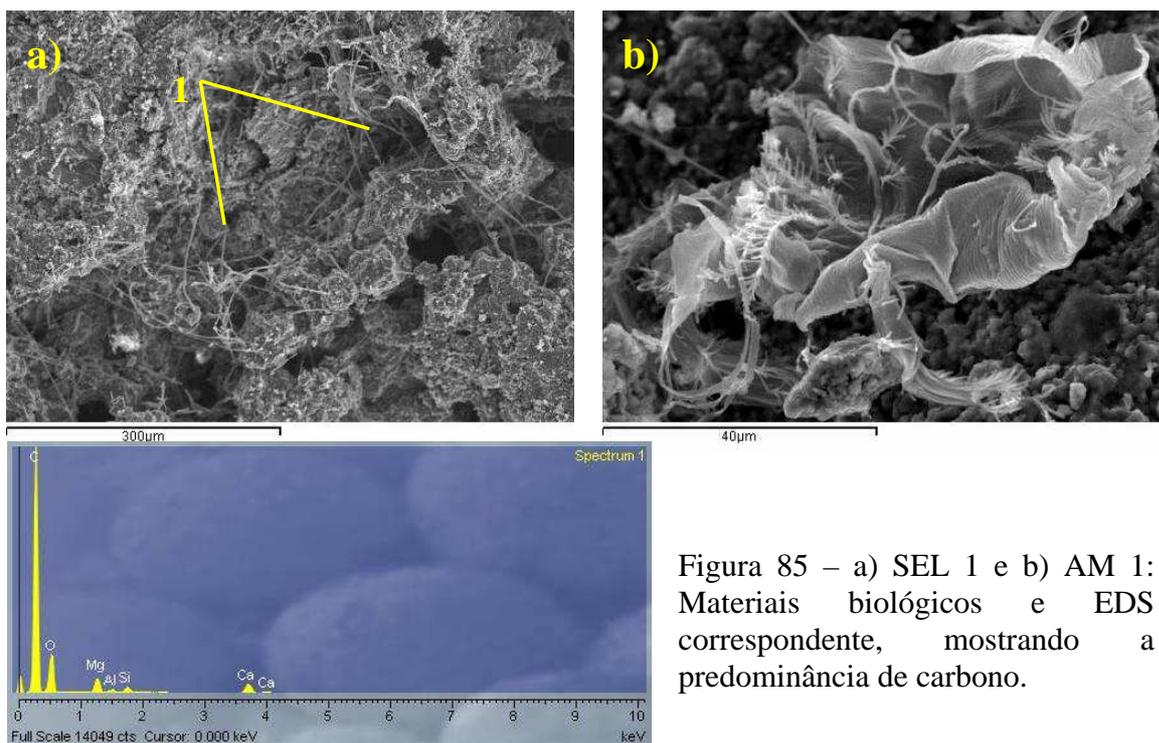


Figura 85 – a) SEL 1 e b) AM 1: Materiais biológicos e EDS correspondente, mostrando a predominância de carbono.

Nas amostras SEL 2 (figuras 87a,b) e AM 2, observou-se a presença de magnesite a preencher poros e disseminada no ligante. A presença de formas cristalinas características da magnesite indica uma contribuição de magnesite no ligante destas argamassas. Nas argamassas AM 2 e SEL 3, detectaram-se vários sais: sulfato de sódio e potássio, sulfato de cálcio e hidróxido de sódio. O sulfato de cálcio exibe formas cristalinas prismáticas atribuídas ao gesso (Sabbioni, 2000). A presença destes sais é normalmente atribuídos a fenómenos de alteração e degradação relacionados com o ambiente exterior, *e.g.*, sulfatação devida a poluentes ricos em SO₂ (Sabbioni, 2000, Paiva & Silva, 2004) (figuras 88a, b). Em ambas as argamassas (Sé de Elvas e Castelo de Amieira do Tejo) detectaram-se substâncias de composição semelhante às substâncias neoformadas analisadas nas lâminas delgadas, *i. e.*, silicatos de cálcio, alumínio e outros catiões. Nas figuras 89 a, b, c e d, apresenta-se esta situação na argamassa SEL 1, para uma zona anteriormente ocupada por um grão de agregado.

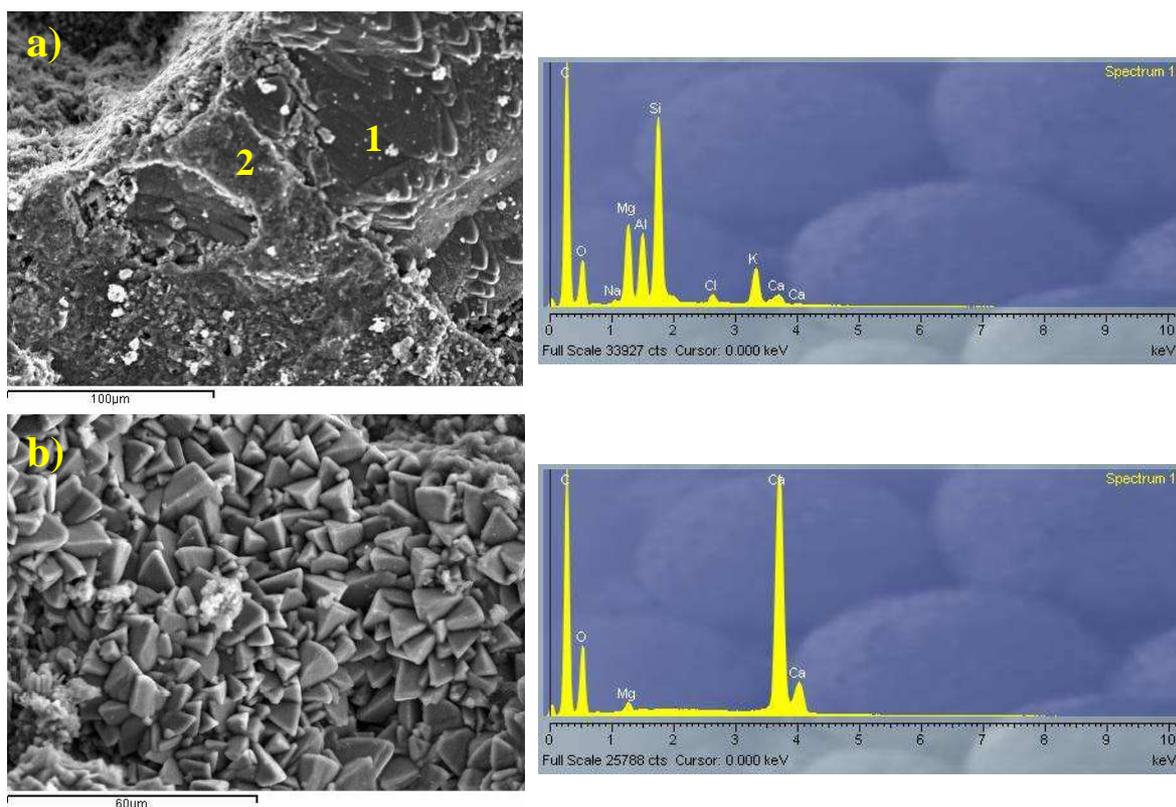


Figura 86 – a) SEL 2: Quartzo alterado (1) com produto de reacção na interface com o ligante (2) e EDS correspondente de silicatos de magnésio com alumínio, potássio e cálcio; b) SEL 2: Cristais de aragonite no ligante e EDS correspondente.

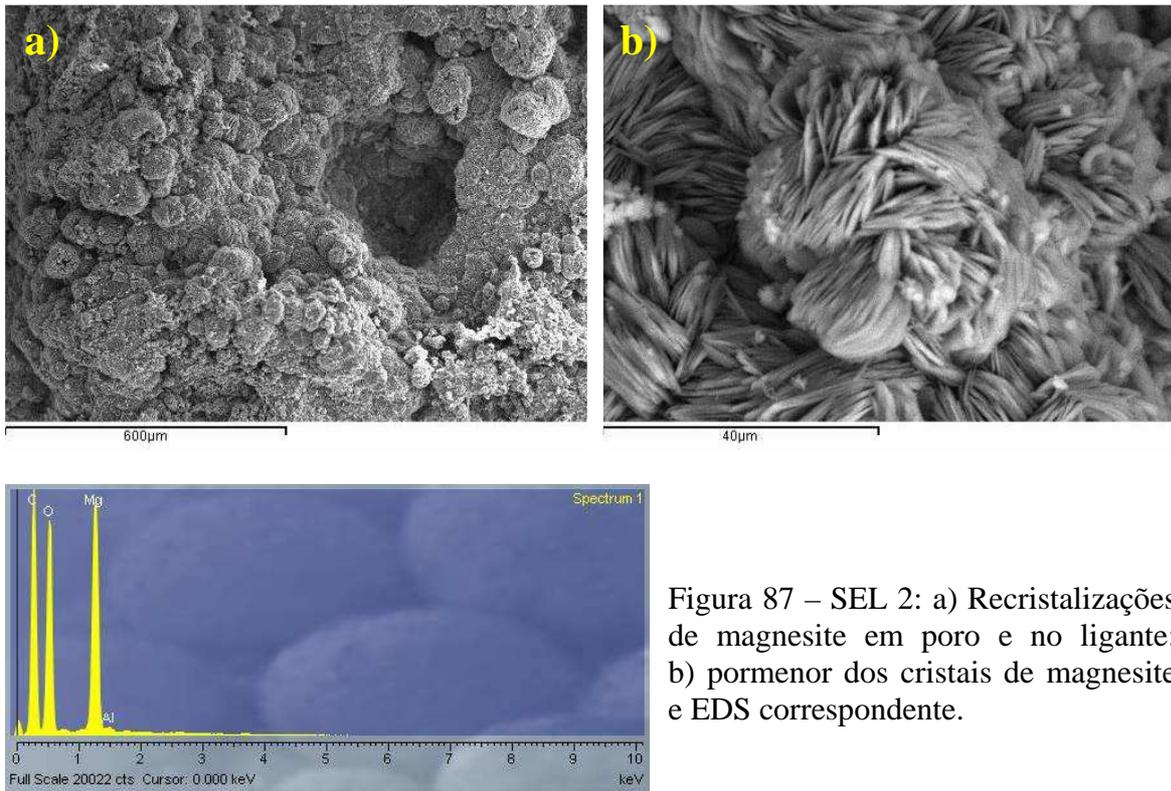


Figura 87 – SEL 2: a) Recristalizações de magnesite em poro e no ligante; b) pormenor dos cristais de magnesite e EDS correspondente.

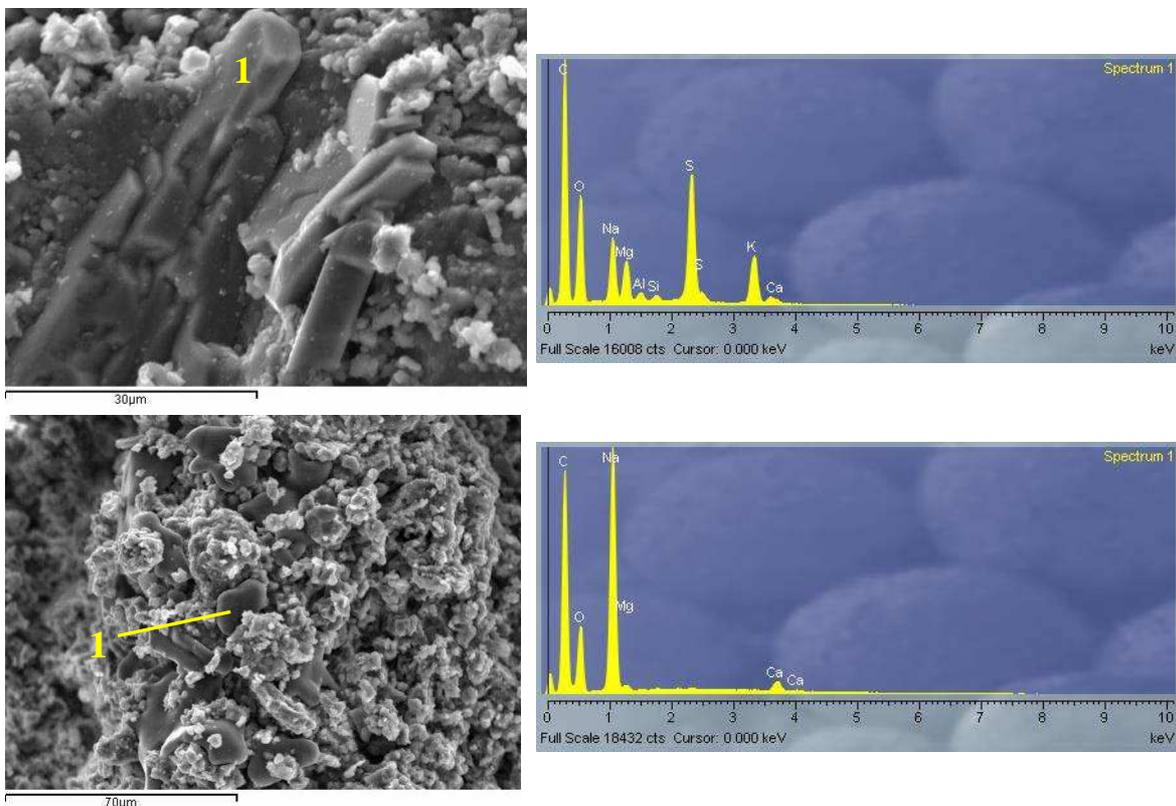


Figura 88 – a) AM 2: Sulfato de sódio e potássio (1) no ligante e EDS correspondente; b) SEL 3: hidróxido de sódio (1) no ligante e EDS correspondente.

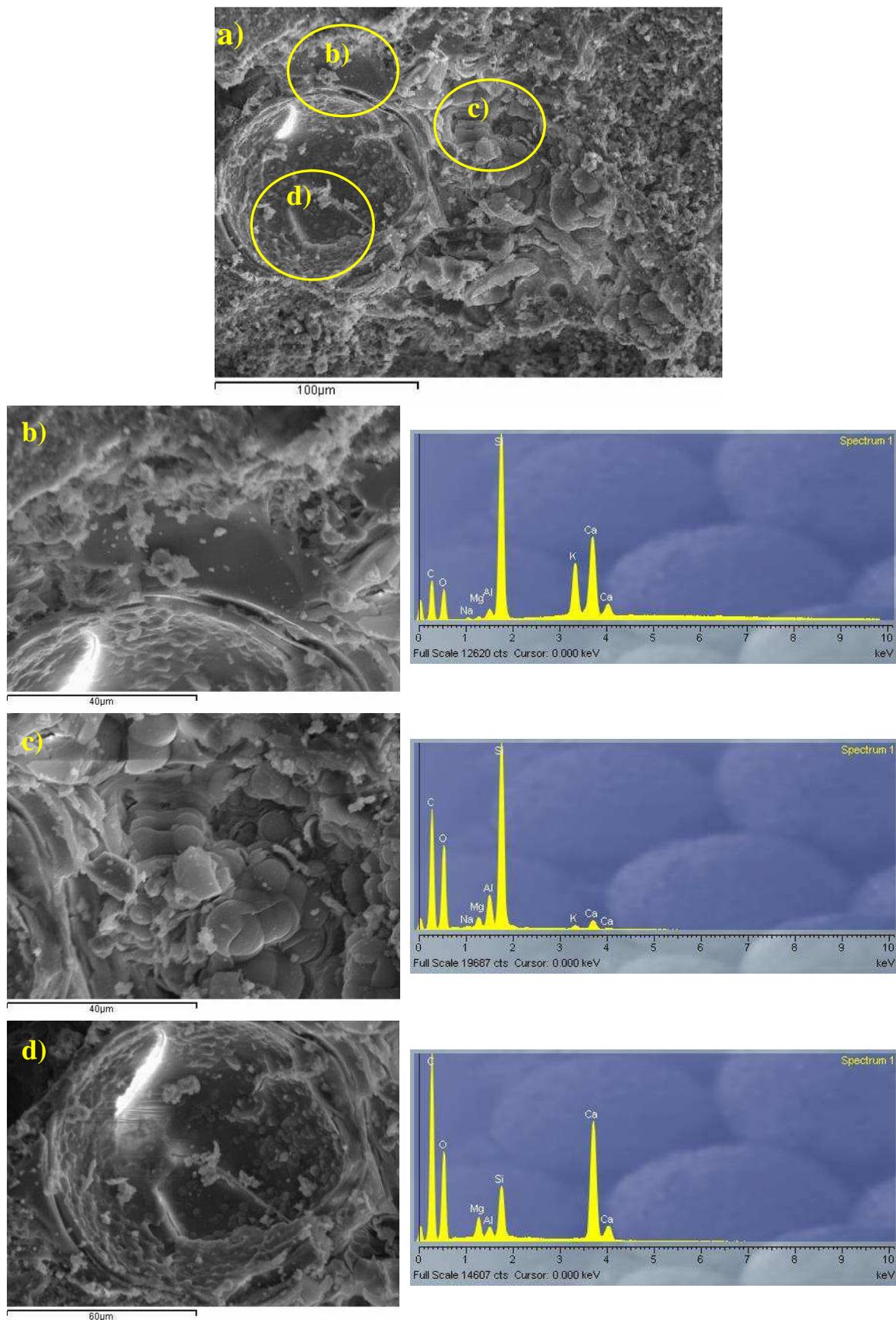


Figura 89 – a) SEL 1: Substâncias de neoformação em redor de uma zona anteriormente ocupada por um grão de agregado, fez-se a microanálise semi-quantitativa nas zonas b), c) e d) que revelou composições semelhantes com ligeiras diferenças como se pode observar nos espectros EDS correspondentes.

Evidencia-se, a presença de cristais de mica cortados por cristais de gesso, o que constitui um argumento a favor de uma formação tardia destes sais nas argamassas (figura 90a). A microtextura do ligante é semelhante em todas as argamassas e corresponde à microtextura típica de um ligante de cal (figura 90c).

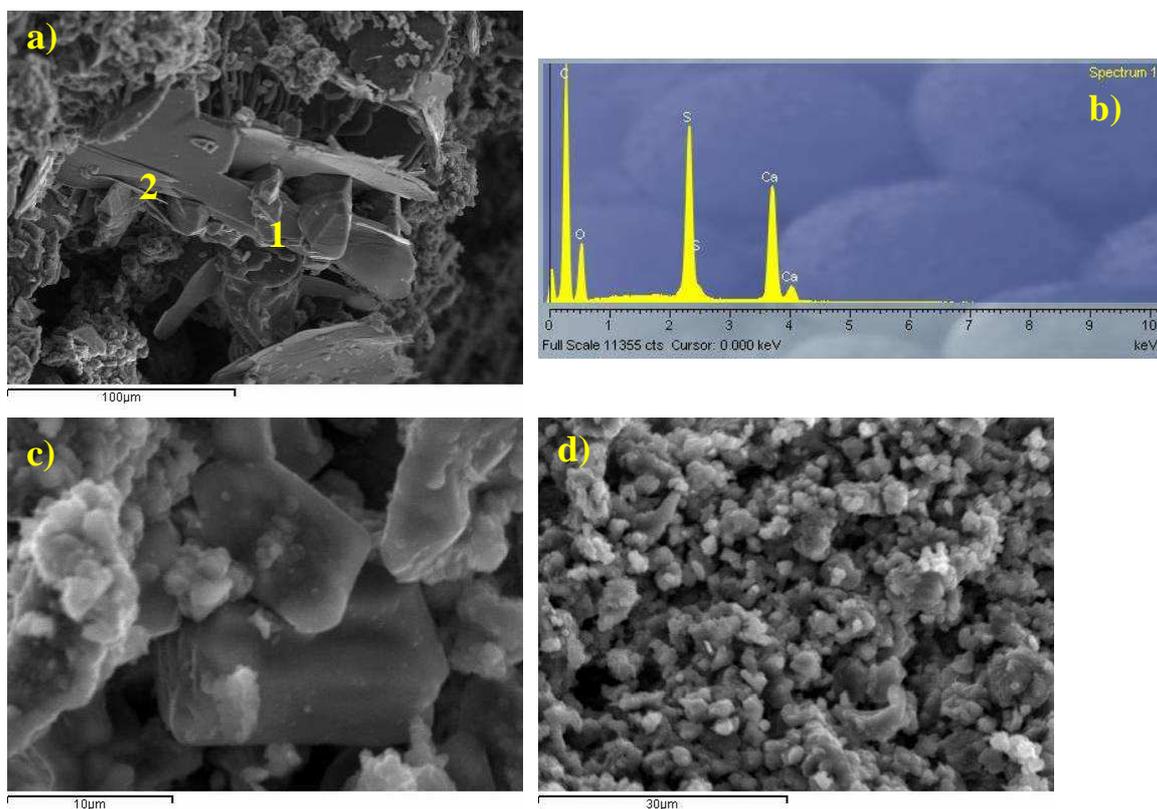


Figura 90 – a) SEL 3: Gesso (1) a cortar mica (2); b) EDS correspondente ao gesso; c) cristais de gesso no ligante da argamassa SEL 3; d) microtextura típica de um ligante de cal aérea.

4.8 - Apreciação Geral dos Resultados

Relativamente à caracterização das argamassas da Igreja de Nossa Senhora da Assunção ou Sé de Elvas e do Castelo da Amieira do Tejo, por estudo petrográfico macroscópico e microscópico e com recurso às outras metodologias de caracterização, nomeadamente análise química por via húmida, difracção de raios X, análise termogravimétrica e microscopia electrónica de varrimento, discute-se a seguir o estudo efectuado nas amostras destes monumentos.

Os resultados da caracterização prévia das argamassas destes monumentos indicam uma fraca resistência mecânica ao corte com martelo e escopro e uma resistência mediana à desagregação com martelo de borracha, muito semelhante em todas as amostras. Estas argamassas também são semelhantes quanto à cor clara (branca – amarelada) e à presença de alguns nódulos de cal, ainda que estes, pelas suas dimensões e tamanho se possam considerar mais importantes nas argamassas do Castelo de Amieira do Tejo. Sabe-se que os nódulos de cal são típicos das argamassas de cal aérea [Reis & Silva, 1995, Silva & Reis, 1999, Silva, 2002, Paiva & Silva, 2004, Elsen *et al.*, 2004]. Quanto à existência ou não de várias camadas, as argamassas estudadas mostraram homogeneidade textural, à excepção da argamassa SEL 3 (Sé de Elvas) que apresentou duas camadas: uma fina e externa, apenas constituída por 3 fases minerais – calcite (predominante), gesso e quartzo, posteriormente detectadas por difracção de raios X e uma interna, mais espessa com propriedades semelhantes às descritas para as outras argamassas deste conjunto. Na argamassa SEL 1, apenas se detectou uma fina película de líquenes, excluída para a preparação das fracções fina e global utilizadas nos ensaios de difractometria de raios X e análise termogravimétrica.

A observação à lupa binocular de secções polidas mostrou que as argamassas da Sé de Elvas têm uma distribuição de agregados aproximadamente homogénea e que as do Castelo de Amieira do Tejo mostram uma distribuição de agregados mais heterogénea.

A grande diferença entre o valor do resíduo insolúvel (% em massa) das amostras do Castelo da Amieira do Tejo: 74.1 % e 51.9 % para AM 1 e 70 % e 55 % para AM 2, respectivamente com ácido clorídrico e ácido nítrico, pode estar associada à heterogeneidade destas amostras, uma vez que, nestes casos, a homogeneização completa após desagregação com martelo de borracha é mais difícil de obter. Possivelmente a toma da amostra para o ensaio com ácido clorídrico estaria mais enriquecida em agregados siliciosos.

A observação à lupa binocular e a análise granulométrica dos agregados destas argamassas fez-se sobre o resíduo insolúvel proveniente do ataque com ácido clorídrico. A análise granulométrica dos agregados destas argamassas, mostrou uma distribuição de tamanhos unimodal com moda no intervalo dos 0.63 a 0.16 mm. Os agregados das argamassas da Sé de Elvas e do Castelo de Amieira do Tejo mostraram uma natureza distinta, associada à diferente

origem geológica dos materiais utilizados no fabrico das argamassas; expectável, uma vez que, estes monumentos se encontram em contextos geológicos distintos. Relativamente ao grau de rolamento dos agregados, as observações à lupa binocular mostraram que para todas as argamassas da Sé de Elvas (SEL 1, SEL 2, e SEL 3int) os agregados são maioritariamente subangulosos. Nas argamassas do Castelo da Amieira do Tejo (AM 1 e AM 2), estas observações mostraram graus de rolamento dos agregados diferentes: AM 1 tem graus predominantemente subangulosos e subrolados e AM 2 maioritariamente angulosos e subangulosos. Estas observações prévias mostram que a composição mineralógica dos agregados das argamassas do Castelo da Amieira do Tejo é dominada por grãos de quartzo e quartzito. Enquanto que os agregados das argamassas da Sé de Elvas têm uma composição mais diversa e maioritariamente constituída por quartzo, feldspatos, litoclastos de rochas ígneas e fragmentos de produtos cerâmicos.

No que concerne aos resultados da petrografia óptica das argamassas da Sé de Elvas e do Castelo de Amieira do Tejo, as observações em luz paralela permitiram confirmar o grau de rolamento dos agregados. Confirmou-se a heterogeneidade da distribuição dos agregados nas argamassas do Castelo da Amieira do Tejo: observaram-se nestas amostras numerosos nódulos de cal, alguns de grandes dimensões. Observou-se também a presença de nódulos de cal nas argamassas SEL 1 e SEL 3int, estes são contudo, pelo seu tamanho e quantidade, menos importantes nestas argamassas do que nas argamassas do Castelo de Amieira do Tejo. O conjunto das observações em luz paralela, polaróides cruzados e luz convergente permitiram confirmar a mineralogia anteriormente apresentada, detectar novos minerais e rochas e fazer a discriminação entre algumas espécies minerais e tipos litológicos dentro dos grupos identificados. No entanto, a identificação de tipos litológicos nas argamassas da Sé de Elvas foi limitada, uma vez que, as rochas estão presentes em pequenos fragmentos e são pouco abundantes. Utilizando dados de duas configurações do microscópio (luz paralela e nicóis cruzados), salienta-se que a petrografia óptica permitiu detectar substâncias neoformadas, identificar as suas propriedades ópticas e estudar as suas relações texturais. Estas indicam que as substâncias neoformadas se formam ao longo do tempo e que vão preencher espaços disponíveis nas argamassas.

O estudo petrográfico permitiu também identificar fases minerais que não foram detectadas por difracção de raios X, possivelmente por existirem nas amostras em quantidades inferiores ao limite de detecção desta técnica (2 % da amostra ensaiada). No caso das argamassas da Sé de Elvas, as fases minerais identificadas por microscopia óptica, não detectadas por difracção de raios X são particularmente importantes, porque, devido à sua paragénese exclusiva de determinado tipo litológico (anexo 2) são as que permitiram obter uma informação mais específica acerca da origem geológica dos agregados. Assim, a presença de estauroлите, mineral de paragénese exclusiva em rochas metamórficas, permite admitir que os agregados destas argamassas têm na sua composição uma contribuição de rochas metamórficas. O epidoto, embora não ocorrendo exclusivamente em rochas metamórficas, é relativamente mais abundante nestas rochas, constituindo a sua presença, um argumento a favor da contribuição de rochas metamórficas ou rochas sedimentares derivadas destas, na composição dos agregados destas argamassas.

A composição mineralógica qualitativa determinada por difracção de raios X confirmou a composição mineralógica resultante do estudo petrográfico. Como seria de esperar a difracção de raios X, permitiu identificar fases minerais não detectáveis por petrografia, quer pela reduzida dimensão dos cristais, *e.g.* minerais de argila, quer pela ambiguidade que existe na discriminação entre as diferentes espécies minerais da classe dos carbonatos, do ligante ou nos agregados. A curva de calibração obtida para a determinação aproximada da composição da calcite a partir dos dados dos difractogramas (registo da fracção fina) mostra que a calcite, carbonato predominante no ligante das argamassas, é cerca de 99% pura. No entanto, a difracção de raios X, permitiu também, detectar quantidades menores de outros carbonatos nas argamassas – aragonite, dolomite, magnesite e hidromagnesite.

A análise termogravimétrica mostrou também a presença dos diferentes carbonatos, detectados por difracção de raios X nas argamassas SEL 2, da Sé de Elvas e nas duas argamassas da Amieira do Tejo. Os resultados deste ensaio mostram também que a calcite é o carbonato predominante em todas as argamassas, uma vez que, as perdas de massa devidas à descarbonatação da calcite que ocorrem entre os 700° C e 900° C são significativamente maiores do que as devidas à descarbonatação de outros carbonatos, como a dolomite, magnesite e hidromagnesite que ocorrem a temperaturas mais baixas.

A microscopia electrónica de varrimento em lâminas delgadas permitiu estudar por EDS (espectrometria dispersiva de energias) a composição elementar das substâncias neoformadas, detectadas por petrografia óptica. A composição elementar destas substâncias corresponde sobretudo a aluminossilicatos de cálcio e/ou silicatos de cálcio com outros elementos, *e.g.*, ferro, magnésio, sódio, potássio. Esta composição é correlacionável com o desenvolvimento de reacções pozolânicas ao longo do tempo, possivelmente as substâncias neoformadas correspondem aos produtos daquelas reacções.

Nas argamassas da Sé de Elvas, as substâncias neoformadas correspondem a duas composições distintas: são maioritariamente aluminossilicatos de cálcio e/ou silicatos de cálcio com outros elementos, e aluminossilicatos de potássio com outros elementos, menos frequentemente. A ausência de cálcio mostra que esta última composição não corresponde aos produtos das reacções pozolânicas, no entanto estas substâncias exibiram propriedades ópticas semelhantes. É curioso que estes produtos de neoformação, com composições distintas, coexistam na mesma amostra, para os casos das argamassas SEL 3 e SEL 2. Por outro lado, não se notam grandes diferenças, quanto à abundância relativa dos catiões presentes, entre substâncias de neoformação quando disseminadas no ligante, no contacto agregado/ligante (mesmo com agregados de natureza distinta) e a intruir fracturas no ligante.

Para o caso das argamassas da Amieira do Tejo (principalmente, na amostra AM 2), a composição das substâncias neoformadas e a sua variabilidade é semelhante.

A abundância de substâncias neoformadas é muito maior nas argamassas da Sé de Elvas e apenas nestas se detectaram produtos cerâmicos, conhecidos por pozolanas artificiais. A composição elementar das substâncias neoformadas parece ser correlacionável com a composição elementar dos produtos cerâmicos, uma vez que estes, mostram o alumínio e o silício como elementos principais (aluminossilicatos) com outros elementos relativamente menos abundantes, *e.g.* (magnésio, ferro, potássio). Estes elementos são possivelmente herdados dos minerais de argila utilizados no fabrico dos produtos cerâmicos que se transformam em fases amorfas após a cozedura. Para as argamassas SEL 1 e SEL 3 da Sé de Elvas, a determinação da composição elementar semi-quantitativa do ligante feita por microscopia electrónica de varrimento em fractura fresca, está de acordo com os resultados da

difracção de raios X e análise termogravimétrica. Uma vez que, a predominância do elemento cálcio nestas amostras é compatível com a composição mineralógica das argamassas, determinada difracção de raios X que evidenciou a calcite como carbonato mais abundante no ligante; os termogramas destas argamassas mostram que a calcite é o carbonato mais abundante. Para o caso da argamassa SEL 2 as quantidades próximas de magnésio e cálcio que esta análise revelou pode relacionar-se com a presença de carbonatos de magnésio (hidromagnesite) e carbonatos duplos (dolomite), uma vez que, estes minerais foram detectados por difracção de raios X no ligante desta argamassa. O termograma desta argamassa mostra que a calcite é o carbonato predominante. Assim o ligante das argamassas SEL 1 e SEL 3 é calcítico e o da amostra SEL 2 é principalmente calcítico com uma contribuição de outros carbonatos.

Para o caso das argamassas do Castelo de Amieira do Tejo, a determinação da composição elementar semi-quantitativa do ligante revelou quantidades de cálcio e magnésio próximas que podem relacionar-se com a presença de outros carbonatos no ligante, detectados por difracção de raios X nomeadamente dolomite e magnesite para as duas amostras deste monumento e também hidromagnesite para a amostra AM 2. Os termogramas destas argamassas indicam que o carbonato predominante é a calcite. Esta análise da composição elementar pode indicar a utilização de um ligante parcialmente dolomítico nestas argamassas.

A microscopia electrónica de varrimento em fractura fresca permitiu também detectar a presença de substâncias, não identificadas pelos outros ensaios: matéria orgânica (carvão), possivelmente restos de produtos da calcinação das rochas carbonatadas usadas no fabrico do ligante e materiais biológicos, mais abundantes nas argamassas da Amieira do Tejo, utilizados como aditivos ou que se terão desenvolvido posteriormente (colonizações biológicas). Foi possível observar uma profusão de sais solúveis nas argamassas SEL 3 e AM 2: sulfato cálcio (gesso) detectado por difracção de raios X apenas em SEL 3, sulfato de sódio e potássio e hidróxido de sódio. Sabe-se [Bianchini, 2003, Paiva & Silva, 2004, Ricardo, 2004] que a formação de sais nas argamassas pode estar associada a fenómenos de deterioração provocados pelo meio ambiente. Não se observou a presença de trona na argamassa SEL 3 detectada por difracção de raios X. Envolvendo alguns grãos de agregado detectaram-se aluminossilicatos de cálcio com outros elementos ou silicatos de cálcio com alumínio e outros

elementos que pela semelhança de composição relativamente às substâncias neoformadas analisadas em lâminas delgadas correspondem provavelmente a substâncias neoformadas associadas às reacções pozolânicas. Observou-se ainda a presença de aragonite, também detectada por difracção de raios X na argamassa SEL 2 e magnesite nas argamassas SEL 2 e AM 2, provavelmente não detectada por difracção de raios X em SEL 2, por existir na amostra em quantidades inferiores ao limite de detecção da técnica (2 % da amostra ensaiada).

A conjugação dos resultados do ataque com ácidos, da contagem de pontos (análise petrográfica quantitativa), da difracção de raios X, da análise termogravimétrica e o conhecimento das reacções envolvidas na formação da cal, permite calcular uma composição simplificada das argamassas tendo em consideração a percentagem de carbonatos presentes nos agregados, determinada por petrografia óptica quantitativa. Este cálculo baseia-se no método de H. Jdrzejewska (1960), que permite estimar a fracção solúvel (F.S.), *i.e.*, os materiais solúveis em ácido sem libertação de CO₂, de acordo com a relação:

$$F.S. = 100 - \sum (R.I. + carbonatos) [1],$$

onde F. S. é a fracção solúvel e R.I, o resíduo insolúvel obtido por ataque com ácido nítrico frio, os carbonatos são os da argamassa, sem distinção entre agregados e ligante.

Para a argamassa SEL 1 a percentagem em massa de CO₂ devida à descarbonatação da calcite, determinada por análise termogravimétrica é 16.88 %, tendo em consideração a equação da descarbonatação da calcite $\text{CaCO}_3 + \text{calor} \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$ e as massas molares dióxido de carbono e do carbonato de cálcio, respectivamente 44 e 100 g/mol, tem-se que a percentagem de carbonato de cálcio na argamassa corresponde a:

$$\% \text{CaCO}_3 = \frac{16.88 \times 100}{44} = 38.7 \approx 39\%$$

Pela análise petrográfica quantitativa sabe-se que a percentagem em volume de carbonatos no agregado é 8.5 %, utilizando a relação $d = m/v$ para converter esta percentagem em massa obteve-se 8.7 % em massa de carbonatos no agregado. Consequentemente vem $39\% - 9\% = 30\%$ de ligante carbonatado. Pela equação de carbonatação $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} \uparrow$ e considerando as massa molares do hidróxido de cálcio

e do carbonato de cálcio, respectivamente 74 e 100 g/mol, tem-se que a percentagem de cal hidratada é:

$$\% \text{ Ca (OH)}_2 = \frac{30 \times 74}{100} = 22.2 \approx 22\% \text{ de cal hidratada.}$$

O ataque com ácido nítrico aponta para um resíduo insolúvel de aproximadamente 53 % em massa, portanto a fracção solúvel da argamassa, aplicando a relação [1] vem $F.S = 100 - [39 + 53] = 8$, onde F.S. é a fracção solúvel que não corresponde a carbonatos. Utilizando esta metodologia e desprezando a contribuição de outros carbonatos para as argamassas SEL 2, SEL 3 e para as argamassas do Castelo de Amieira do Tejo, determinou-se a composição simplificada e o traço ponderal das argamassas da Sé de Elvas e do Castelo de Amieira do Tejo. (quadro 9) a composição simplificada e o traço ponderal estimado destas argamassas. Para a argamassa SEL 3 o carbonato detectado foi apenas a calcite e portanto no cálculo da composição simplificada não se recorreu à simplificação utilizada nas outras argamassas da Sé de Elvas.

Quadro 9 – Composição simplificada e traço ponderal das argamassas estudadas.

		SEL 1	SEL 2	SEL 3int	SEL 3ext	AM 1	AM 2
Composição Simplificada (% em massa)	Cal hid	22	22	13	93	20	22
	Agregado silicioso	53	49	46	1	52	55
	Agregado carbonatado	9	4	12			
	Gesso				6		
Fracção solúvel (% em massa)		8	17	24		21	15
Traço ponderal	Cal hid	1	1	1		1	1
	Agregado silicioso	3	2	4		3	3
	Agregado carbonatado	1/2	1/2	1			

Confrontando os resultados do estudo da envolvente geológica da Sé de Elvas com os resultados do estudo petrográfico macroscópico e microscópico das argamassas deste monumento, admite-se que no fabrico destas argamassas usaram-se para agregados rochas ígneas da região fragmentadas localmente de pelos menos uma das variedades presentes *e.g.* granito alcalino, gabros e rochas alcalinas. Esta hipótese baseia-se na presença de minerais

pouco resistentes à meteorização e/ou à erosão e transporte *e.g.* piroxenas, anfíbolas e plagioclases cálcicas, nos agregados das argamassas da Sé de Elvas estudadas e no grau de rolamento dos grãos de agregado, em particular os grãos de quartzo e feldspatos. Acrescenta-se que estas presenças podem ser também devidas ao uso de sedimentos imaturos para o fabrico das argamassas, *i.e.*, sedimentos para os quais a rocha mãe ou fonte se encontra relativamente próxima do local de colheita. Admite-se também que na composição dos agregados destas argamassas exista uma contribuição de rochas metamórficas que afloram na área considerada de interesse para este monumento, nomeadamente corneanas calcosilicatadas, xistos e quartzitos. Salienta-se, como argumento à hipótese da origem litoclástica dos agregados das argamassas da Sé de Elvas a ausência de linhas de água importantes nas proximidades do monumento, uma vez que, tal como foi referido, à época da construção deste monumento existiam grandes limitações técnicas, relativamente ao transporte das grandes quantidades de matérias-primas necessárias à construção.

Para o caso do Castelo da Amieira do Tejo, o grau de rolamento dos grãos de quartzo e quartzito dos agregados das argamassas deste monumento (angulosos e subangulosos em AM 1 e subangulosos a subrolados em AM 2) e a quantidade de litoclastos de quartzito, contribuem para admitir que foram utilizados no fabrico destas os Conglomerados de Mação (depósitos fluviais terciários), que afloram nas proximidades do monumento, sob a forma de conglomerados com clastos de quartzo e quartzito, por vezes subangulosos. É possível que na composição dos agregados destas argamassas exista também uma contribuição de rochas ígneas ácidas (granitos), que afloram na região, em particular, para a argamassa AM 1, onde se detectaram grãos angulosos de quartzo e grãos de biotite não alterada.

5 - CONCLUSÕES

Relativamente ao primeiro objectivo deste trabalho, *i.e.*, avaliar o contributo da petrografia óptica na caracterização de argamassas antigas, numa perspectiva de complementaridade com outras técnicas de caracterização podem formular-se as seguintes conclusões:

- 1) A petrografia óptica permitiu obter uma composição mineralógica qualitativa das argamassas, concordante com a composição mineralógica obtida por difracção de raios X.

Salienta-se, no entanto que, por um lado a composição mineralógica obtida por difracção de raios X permite identificar fases minerais não detectáveis por petrografia óptica, e.g., minerais de argila e diferentes espécies minerais da classe dos carbonatos. Por outro lado, a petrografia óptica permitiu detectar: fases minerais e rochas (composição minero-petrológica) correlacionável com a envolvente geológica dos monumentos e aspectos texturais das argamassas.

2) Esta metodologia permitiu também detectar substâncias neoformadas e estudar as suas propriedades ópticas e aspectos texturais. O posterior estudo da composição química elementar destas substâncias, por recurso a SEM – EDS em lâminas delgadas, mostrou que a sua composição, corresponde aos produtos das reacções pozolânicas. Os aspectos texturais indicam que estas substâncias se formam ao longo de tempo e vão preenchendo os espaços disponíveis nas argamassas. É também possível estudar as propriedades ópticas do ligante, contribuindo para o conhecimento da natureza deste componente das argamassas, predominantemente constituído por carbonatos microcristalinos, o que é típico das argamassas de cal.

3) A petrografia óptica permitiu obter uma composição quantitativa simplificada da argamassa, por contagem de pontos, e conseqüentemente obter uma estimativa da razão agregado/ligante das argamassas antigas estudadas. A petrografia óptica quantitativa (contagem de pontos), é indicada, por vários autores [Baronio *et al*, 1997, Björn, 1993], como uma solução para o problema da determinação da composição simplificada e traço ponderal actuais da argamassa. A determinação da razão agregado/ligante, por contagem de pontos, é em particular, recomendada para os casos em que se suspeite da presença de agregados carbonatados [Baronio *et al*, 1997]. Neste sentido é particularmente importante o conhecimento da geologia do local de edificação do monumento, uma vez que, o estudo da carta geológica, pode por si só, alertar para a possível presença de carbonatos nos agregados das argamassas, contribuindo para a definição da metodologia a adoptar em cada caso. No entanto, o microscópio óptico de transmissão não permite observar grãos de reduzidas dimensões (resolução limitada) e portanto o conjunto de pontos contados do ligante contém grãos minerais sendo assim o volume de ligante sobrestimado.

4) A petrografia óptica permitiu detectar a presença de produtos cerâmicos (pozolanas artificiais), ainda que estes últimos tenham dimensões microscópicas, muitas vezes adicionados às argamassas sob a forma de pós “cocciopesto” [Davidovits *et al.*, 1993, Baronio *et al.*, 1997]. As pozolanas são conhecidas por conferirem às argamassas propriedades hidráulicas, aumentarem resistência mecânica e a resistência devida a agressões químicas e às condições de exposição [Moropoulou *et al.*, 1999, Sabbioni *et al.*, 2000].

No que concerne ao segundo objectivo deste trabalho, caracterizar as argamassas da Igreja de Nossa Senhora da Assunção ou Sé de Elvas e do Castelo da Amieira do Tejo, por estudo petrográfico e outras metodologias de caracterização, nomeadamente análise química por via húmida, observação macroscópica, difracção de raios X, análise termogravimétrica e microscopia electrónica de varrimento. Enumeram-se a seguir as principais conclusões e hipóteses.

1) As argamassas da Sé de Elvas e do Castelo de Amieira do Tejo mostraram algumas propriedades macroscópicas semelhantes: baixa resistência mecânica ao corte com martelo e escopro e mediana resistência à desagregação com martelo de borracha. Têm uma cor clara (branco-amarelada). Os agregados das argamassas de ambos os monumentos têm uma distribuição granulométrica unimodal com moda entre 0.16 e 0.63 mm. Foi detectada nas argamassas dos dois monumentos a presença de nódulos de cal, estes são mais importantes nas amostras do Castelo de Amieira do Tejo. Este aspecto, que é característico das argamassas de cal aérea, associado à abundância e dimensões indica que nas argamassas deste monumento o processo de extinção da cal foi incompleto (Elsen *et al.*, 2004).

2) Pela profusão de substâncias neoformadas e a presença de pozolanas artificiais, ambas detectadas e estudadas pela análise petrográfica no que concerne às suas propriedades ópticas e composição elementar por SEM – EDS, admite-se que as argamassas da Sé de Elvas tenham propriedades hidráulicas, tendo em consideração os resultados quantitativos da petrografia óptica que indicam quantidades de substâncias neoformadas relacionadas com as reacções pozolânicas entre 4 e 11 % em volume. Nas argamassas do Castelo de Amieira do Tejo as substâncias neoformadas (produtos de reacções pozolânicas) foram detectadas em quantidades vestigiais e as pozolanas (naturais ou artificiais) não foram detectadas.

3) A composição mineralógica dos agregados e do ligante obtida por petrografia óptica, difracção de raios X e análise termogravimétrica mostram que as argamassas provenientes do mesmo monumento (Sé de Elvas e Castelo de Amieira do Tejo) são semelhantes mas diferentes entre os monumentos.

4) A razão agregado/ligante estimada das amostras da Sé de Elvas varia entre 5:1 (SEL 3int) e 3.5:1 (SEL 2), na fracção de agregado a proporção agregado silicioso/agregado carbonatado é em geral 3:0.5. A razão agregado/ligante das argamassas do Castelo de Amieira do Tejo, é para as duas amostras 3:1.

Relativamente ao terceiro objectivo deste trabalho, procurar uma relação entre os materiais geológicos utilizados no fabrico das argamassas estudadas e a envolvente geológica dos monumentos, enumeram-se a seguir algumas conclusões e hipóteses acerca da origem geológica dos agregados utilizados. Relativamente às rochas carbonatadas utilizadas para a produção do ligante, os resultados não permitem indicar uma origem geológica, contudo a presença de “calcários cristalinos por vezes dolomíticos” na envolvente da Sé de Elvas e a presença de dolomite e hidromagnesite na amostra SEL 2, permitem colocar a hipótese de utilização daquelas rochas.

Para as amostras da Sé de Elvas admite-se que tenham sido usadas matérias primas locais como agregados, nomeadamente fragmentos de rochas ígneas, que afloram na região, *e.g.*, granito, gabros e rochas alcalinas e também uma contribuição de rochas metamórficas, abundantes, na área considerada de interesse para estas amostras, *e.g.*, corneanas calcossilicatadas, xistos e quartzitos. Para o caso das argamassas do Castelo de Amieira do Tejo, admite-se que foram utilizados como agregados fragmentos de um afloramento próximo do monumento – os Conglomerados de Mação (depósitos fluviais terciários) e uma contribuição de rochas ácidas (granitos).

Como conclusões finais, salienta-se que a utilização de pozolanas artificiais (produtos cerâmicos) nas argamassas da Sé de Elvas não é de certo ocasional, ainda que estes produtos se apresentem em pequenas quantidades, encontram-se em todas as amostras deste

monumento. Os fragmentos de produtos cerâmicos, quer macroscópicos (detectados à lupa binocular) quer microscópicos (detectados com o microscópio petrográfico), tendo sido utilizados como aditivos nas argamassas deste monumento, indicam que os construtores portugueses do século XVI, tinham conhecimento acerca das práticas antigas para o fabrico de argamassas de cal.

Salienta-se a importância da complementaridade de metodologias, neste tipo de estudos, uma vez que, nenhuma das técnicas só por si, permitiu caracterizar as argamassas de forma satisfatória. A difracção de raios X, permitiu obter uma composição mineralógica mais completa do que a petrografia óptica, mas não permite estudar os aspectos texturais das argamassas nem os tipos litológicos presentes. Com a petrografia óptica obteve-se também uma composição mineralógica quantitativa (contagem de pontos), detectaram-se pozolanas artificiais ou naturais e substâncias neoformadas. Contudo a natureza destas substâncias (composição química elementar) foi apenas reconhecida com recurso à microscopia electrónica de varrimento (SEM – EDS), que permitiu identificá-las como produtos das reacções pozolânicas. A microscopia electrónica de varrimento permitiu também detectar a presença de matéria orgânica, materiais biológicos, fases cristalinas não detectadas com as outras técnicas, saís e obter uma composição elementar do ligante compatível com a composição mineralógica definida por difracção de raios X e com os resultados quantitativos da análise termogravimétrica. Estes resultados quantitativos permitem estimar o teor total de carbonatos na argamassa que pode ser refinado por intermédio da contagem de pontos, uma vez que, esta técnica permite estimar a quantidade de carbonatos nos agregados. Assim as limitações de uma técnica podem ser ultrapassadas com recurso a outras técnicas e a integração dos resultados de vários ensaios permite obter uma caracterização de argamassas antigas mais realista.

Para trabalhos de investigação futuros seria interessante estabelecer uma metodologia que permita lançar luz sobre o problema da origem geológica das rochas carbonatadas utilizadas no fabrico de argamassas antigas. A distribuição e abundância destas rochas na natureza é limitada, sendo possível que as exigências de construção do passado obrigassem os povos a estabelecer rotas comerciais específicas para estes materiais. Assim, o conhecimento da origem geológica das rochas carbonatadas constituiria certamente um contributo valioso em

termos de informação histórica, uma vez que, ajudaria a perceber as relações que os povos antigos estabeleciam com os recursos geológicos de determinada zona ou país.

Colaborações

Colaboraram nos ensaios as Técnicas Ludovina Matos, Ana Paula Menezes e Fátima Forreta do NMM/DM e Sandra Cruz do Laboratório de Geociências da Universidade de Évora (UE).

Agradecimentos

Ao Prof. Doutor Pedro Nogueira do Departamento de Geociências da Universidade de Évora (UE) e ao Prof. Doutor António Estêvão Candeias do Departamento de Química da mesma Universidade que propuseram a realização deste trabalho. Ao Prof. Doutor José António Paulo Mirão do Departamento de Geociências da Universidade de Évora pelo seu excelente trabalho de orientação no decorrer de todas as fases do trabalho de estágio. Aos colegas estagiários João Ricardo e Patrícia Adriano pela colaboração na preparação de lâminas delgadas e na análise química. À Dr.^a Emelda Pacheco pela tradução do resumo para língua francesa.

Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa, em Julho 2006

VISTOS

A Chefe do Núcleo de Materiais Metálicos

Eng.^a Maria Manuela Salta

A Directora do Departamento de Materiais

Eng.^a Adélia Rocha

AUTORIA

Teresa Guerreiro Cruz
Licenciada em Engenharia Geológica

António Santos Silva
Investigador Auxiliar

BIBLIOGRAFIA

Adams J. (1998) *Thermal Analytical Investigation of Analtered Ca (OH)₂ in Dated Mortars and Plasters*. *Thermochim Acta*, vol 324, pp 67 – 76.

Baronio G., Binda L. (1997) *Study of the Pozzolanicity of Some Bricks and Clays*. *Constr Build Mater*, vol 11, pp 6 – 41.

Baronio G., Binda L., Lombardini N. (1997) *The Role of Brick Pebbles and Dust in Conglomerates Based on Hydrated Lime and Crushed Bricks*. *Constr Build Mater*, vol 11, pp 33 – 40.

Barros L. A. (2001) *As rochas dos monumentos portugueses, tipologias e patologias*. Instituto Português do Património Arquitectónico, vol I, 335p., vol II, 535p.

Benedetti D., Valetti S., Bontempi E., Picciolo C., Depero L. E. (2004) *Study of Ancient Mortars from the Roman Villa of Pollio Felice in Sorrento (Naples)*. *Appl Phys*, vol A 79, pp 341 – 345.

Berlucchi N., Corradini R. G. (1994) *Caratterizzazione degli Intonaci e delle Tinte di Alcune Facciate nel Centro Storico di Salerno*. *Tema*, vol 3, pp 23 – 30.

Bianchini G., Marrocchino E., Vaccaro C. (2004) *Chemical and Mineralogical Characterisation of Historic Mortars in Ferrara (Northeast Italy)*. *Cement and Concrete Comp*, vol 34, pp 1471 – 1475.

Björn. S., Lindqvist J. E., Sandström H., Sandström M., Sandin K., Sidmar E. (1993) *Analysis of Old Lime Plaster and Mortar from Southern Sweden – A contribution to the Nordic Seminar on Building Limes*. SP Report 1993:34, Swedish Nacional Testing and Research Institute Building Technology, 25 p.

Blatt H., Tracy R. J. (1996) *Petrology – Igneous, Sedimentary, and Metamorphic*. W.H.Freeman and Company, 529 p.

Borges F. S. (1994) *Catálogo Descritivo do Museu de Mineralogia Prof. Montenegro de Andrade*. Faculdade de Ciências do Porto, 114 p.

Borges F.C. (1980) *Elementos de Cristalografia*. Fundação Calouste Gulbenkian, 624 p.

Bowles J. F. W., Reed S. J.B., Cave M. R. (1995) *Microprobe Techniques in the Earth Sciences*. Chapman & Hall 419 p.

Brandt I. (1989) *Guidelines on Petrographical Micro-analysis of Concrete*. Nordtest – project n° 790 – 88, Building Technology Technological Institute 53 p.

- Callebaut K., Elsen J., Balen K. V., Viaene W.** (2001) *Nineteenth Century Hydraulic Restoration Mortars in the Saint Michael's Church (Leuven, Belgium)*. Cement and Concrete Comp, vol 31, pp 397 – 403.
- Candeias A. E., Silva A. S., Pais A. C., Nogueira P. M.** (2005) *Caracterização de Argamassas do Conjunto Monumental do Castelo de Viana do Alentejo*. Conservar Património, ARP nº 1, pp 21- 32.
- Charola A. E, Henriques M. A.** (1999) *Hidraulicity in lime mortars Revisited*. Internacional Workshop, University of Paisley.
- Chauvin W. J.** *Quantitative Energy – Dispersive X – Ray Microanalysis*. (1985). Mineralogical Assoc. Can. of Canada, vol 11 Short Course in Applications of Electron Microscopy in the Earth Sciences, pp 189 – 198, eds J.C. White.
- Carvalho A. M. G.** (1996) *Geologia – Morfogénese e Sedimentogénese*. Universidade Aberta 186 p.
- Celso, F. G.** (1986) *Argilas – O que são e para que servem*. Fundação Calouste Gulbenkian. 457 p.
- Cultrone G., Sebastián E., Huertas M. O** (2005) *Forced and natural carbonation of lime – based mortars with and without additives: Mineralogical e textural changes*. Article in press.
- Deer W. A., Howie R. A., Zussman J.** (2000) *Minerais Constituintes das Rochas – uma introdução*. Fundação Calouste Gulbenkian, 724 p.
- Degryse P., Elsen J., Waelkens M.** (2002) *Study of Ancient Mortars from Sagalassos (Turkey) in View of their Conservation*. Cement Concrete Comp, vol 32 pp 1457 – 1463.
- Elsen J., Brutsaert A., Deckers M., Brulet R.** (2004) *Microscopical study of ancient mortars from Tournai (Belgium)*. Mater. Charact., vol 53, pp 289 – 294.
- Fernandes I., Noronha F., Teles M.** (2004) *Microscopic Analysis of Alkali – aggregate Reaction Products in a 50 – year – old Concrete*. Mater. Charact. pp 295 – 306.
- Figueiras J.** (2000) *Elementos de Cristalóptica para Geólogos*. Associação dos Estudantes da Faculdade de Ciências de Lisboa, 47 p.
- Frada J. J. C.** (1996) *Guia Prático para Elaboração e Apresentação de trabalhos Científicos*. Edições Cosmos, 108 pp.
- Freidin C., Meir I. A.** (2005) *Byzantine Mortars of the Negev Desert*. Constr Build Mater, vol 19, pp 19 – 23.

- García C., Garcés P., Alcoel E. G.** (1999) *Petrographical Analysis of calcium Aluminate Cement Mortars Scanning electron Microscopy and Transmitted Light Microscopy*. Cement Concrete Comp, vol 29, pp 1881 – 1885.
- Gonçalves F., Assunção C. T.** (1970) *Notícia Explicativa da Folha 37 – A da Carta Geológica de Portugal na Escala 1/ 50 000*. Serviços Geológicos de Portugal, 47 p.
- Hurlbut C. S.** (1971) *Dana's Manual of Mineralogy*. John Wiley & Sons, inc, 579 p.
- Jan E., Brutsaert A., Deckers M., Brultet R.** (2004) *Microscopical Study of Ancient Mortars from Tournai (Belgium)*. Mater Charact, vol 53, pp 289 – 294.
- Jedrzejewska H.** (1960) *Old Mortars in Poland: a New Method of Investigation*. Studies in Conservation, n° 4, vol 5, pp 132 – 138.
- Klein C.** (1999) *Manual of Mineralogy*. John Wiley & Sons, inc, 681 p.
- Long J. V.** (1977) *Electron Probe Microanalysis*, in Physical Methods in Determinative Mineralogy. Eds J.Zussman, Academic Press, 720 p.
- Moral S. S., Luque L., Cañaveras J. C., Soler V., Guinea J. G., Aparicio A.** (2004) *Lime pozzolana mortars in Roman catacombs: composition, structures and restoration*. Article in press.
- Moropoulou A., Cakmak A. S., Biscontin A., Bakolas A., Zendri E.** (2002) *Advanced Byzantine Cement Based Composites Resistihg Earthquake Stresses: The Crushed Brick / Lime Mortars of Justinian's Hagia Sophia*. Constr Build Mater, vol 16, pp 543 – 552.
- Moropoulou A., Bakolas A., Anagnostopoulou S.** (2005) *Composite Materials in Ancient Structures*. Cement Concrete Comp, vol 27, pp 295 – 300.
- Moropoulou A., Balokas A., Bisbikou K.** (2000) *Investigation of the Technology of Historic Mortars*. J. Cult Herit, vol 1, pp 45 – 48.
- Neumann B. S.** (1977) *Thermal Techniques*, in Physical Methods in Determinative Mineralogy. Eds J. Zussman, Academic Press, 720 p.
- Phillips R. W.** (1971) *Mineral Optics – Principles and Techniques*. W.H. Freeman Company, 249 p.
- Ramalho M. M., Rey J., Zbyszewski G., Alves C. A. M., Almeida F. M., Costa C., Kullberg M. C.** (1981) *Notícia Explicativa da Folha 34 – C da Carta Geológica de Portugal na Escala 1/50 000*. Serviços Geológicos de Portugal, 79 p.
- Rapp G.** (2002) *Archaeomineralogy*. Springer 326 p.

- Ribeiro O., Teixeira C., Carvalho H., Peres A., Fernandes A. P., Assunção C. T., Pilar L.** (1965) *Notícia Explicativa da Folha 28 – B da Carta Geológica de Portugal na Escala 1/50 000*. Serviços Geológicos de Portugal, 29 p.
- Riccardi M. P., Duminuco P., Tomasi C., Ferloni P. Thermal** (1998) *Microscopy and X – Ray Studies on Some Ancient Mortars*. *Thermochim Acta*, vol 321, pp 207 – 214.
- Ricardo J. M. F. S.** (2004) *Caracterização de Argamassas Antigas. Aplicação ao estudo de Argamassas Romanas*. FCUL/LNEC, Relatório de Estágio da Licenciatura em Química Tecnológica, 100 p.
- Robinson J. W. (1995)** *Undergraduate Instrumental Analysis*. Marcel Dekker, inc., 687 p.
- Sá C. P. M.** (1988) *Microscópios electrónicos*. *Gazeta de Física*, vol 11, pp 7 – 21.
- Sabbione C., Zappia G., Riontino C., Varela M. T. B., Aguilera F. P., Balen K. V., Toubakari E. E.** (2001) *Atmospheric Deterioration of Ancient and Modern Hydraulic Mortars*. *Atmos Environ*, vol 35, pp 539 – 548.
- Sickels L. B.** *Organic Aditives in Mortars* (1981). *Edinburgh Architec Res*, vol 8, pp 7 – 20.
- Sickels L. B.** (1981) *Organics vs Synthetics: their Use as Additives in Mortars*. *Proceedings ICCROM Symposium*, pp 25 – 52.
- Silva A. S.** (2002) *Caracterização de Argamassas Antigas – Casos Paradigmáticos*. *Cadernos de Edifícios 2*, LNEC.
- Silva A. S.** (2003) *Nova Abordagem na Caracterização de Argamassas Antigas*. 3º Encore – Encontro sobre Conservação e Reabilitação de Edifícios, vol 2, pp 917 – 926, LNEC.
- Suguo K.** (1994) *Rochas Sedimentares*. Editora Edgard Blücher LTDA., 500 p.
- Stutzman P. E.** (2001) *Sanning Electron Microscopy in Concrete Petrography*. *Nacional Institute of Standards and Techology*, pp 59 – 72.
- Turanli L., Bektas F., Monteiro P.J.M.** (2003) *Use of ground clayey brick as a pozzolanic material to reduce the alkali – silica reaction*. *Cement and Concrete Comp.* vol 33, pp 1539 - 1542
- Velho J., Gomes C, Romariz C.** (1998) *Minerais Industriais – Geologia, Propriedades, Tratamentos, Aplicações, Especificações, Produções e Mercados*. 591p
- Zbyszewski G.** (1963) *Notícia Explicativa da Folha 34 – D da Carta Geológica de Portugal na escala 1/50 000*. Serviços Geológicos de Portugal, 93 p.
- Zussman J.** (1977) *X – ray Diffraction in Physical Methods in Determinative Mineralogy*. Eds J. Zussman. Academic Press.

www.ippar.pt

www.mdn.gov.pt

ANEXO 1 – Equipamentos

Este anexo pretende ilustrar os equipamentos utilizados no trabalho experimental que não se mostraram no capítulo 4. Correspondem aos equipamentos utilizados na análise mineralógico-petrográfica, química e microtextural das argamassas.

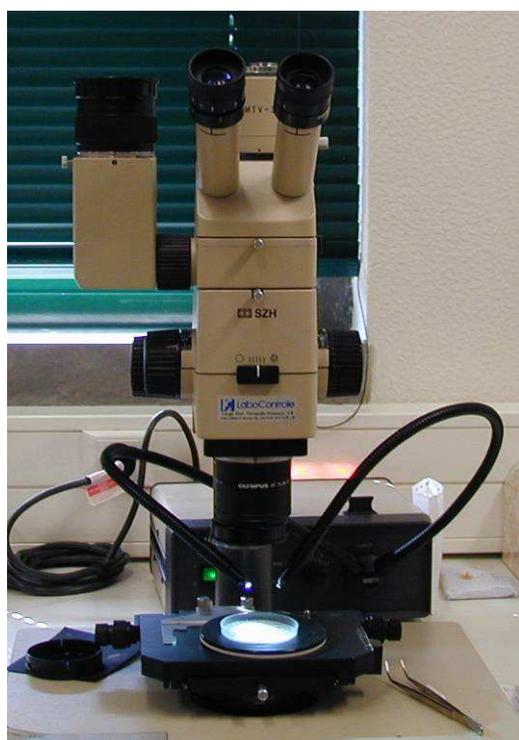


Figura 1 – Lupa binocular, marca Olympus.



Figura 2 – Microscópio petrográfico, marca Olympus.



Figura 3 – Difratómetro de raios X, Philips X' Pert.



Figura 4 – Termobalança Setaram.

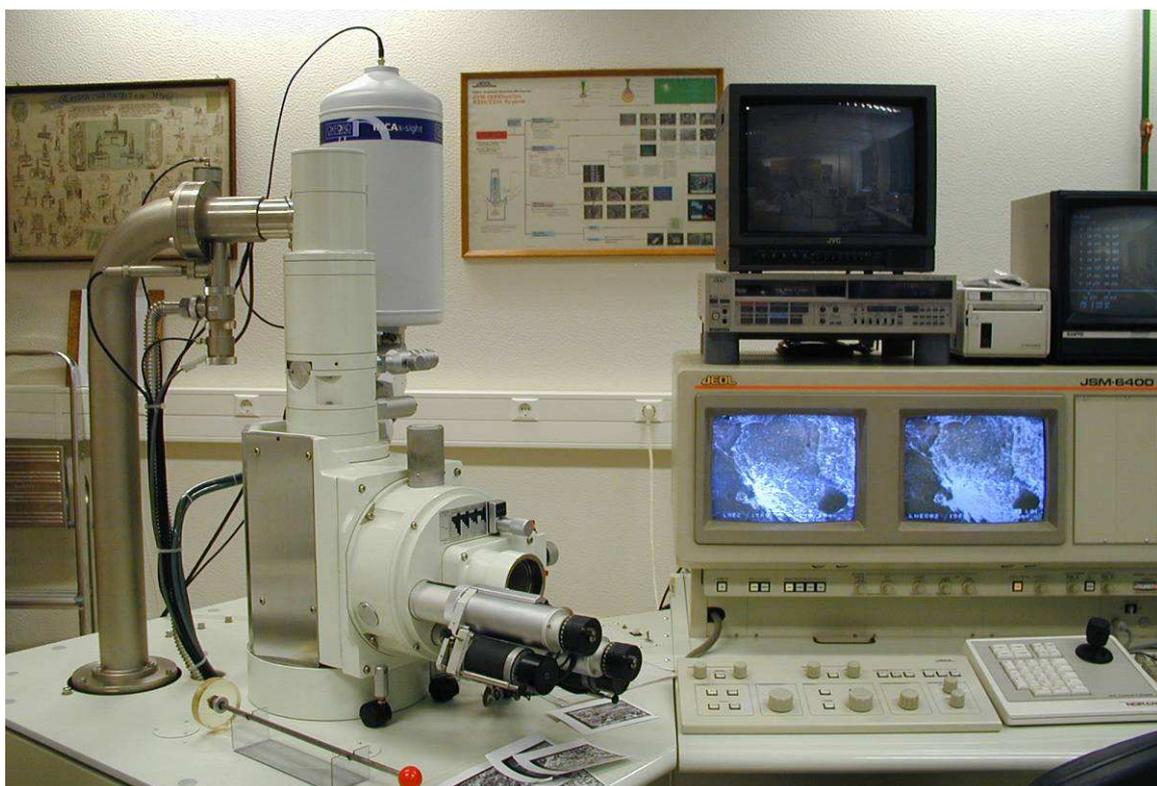


Figura 5 – Microscópio electrónico de varrimento JEOL 6400 SEM com espectrómetro de raios X dispersivo de energia OXFORD INCA X-Sight.

ANEXO 2 – Descrição das rochas e propriedades ópticas dos minerais identificados nas argamassas por petrografia.

As propriedades ópticas que permitem identificar as espécies minerais ou a classe e/ou grupo a que pertence determinado mineral e a descrição das rochas encontram-se vastamente documentadas em manuais de Mineralogia, *e.g.*, Hurlbut, 1971 e Deer, Howie & Zussman, 1992 e Petrologia, *e.g.*, Blatt, 1999, respectivamente. A descrição que se apresenta neste anexo, resulta de uma grande simplificação e resumo do que é exposto nos manuais citados. Devido ao carácter interdisciplinar deste trabalho, considerou-se importante incluir um texto de Mineralogia e Petrografia Descritiva.

PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS MINERAIS

Optou-se por agrupar os minerais identificados nas argamassas, de acordo com a classificação sistemática de Dana, esta classificação assenta na natureza do anião ou grupo aniónico dos minerais (se existente) e divide os minerais nas seguintes classes: silicatos, elementos nativos, sulfuretos, sulfossais, óxidos, hidróxidos, halóides, carbonatos, nitratos, boratos, sulfatos cromatos, fosfatos, arseniats, cromatos, tungstatos e molibdatos. A classe dos silicatos subdivide-se em grupos estruturais de acordo com a organização espacial dos tetraedros – anião ortossilicato, SiO_4^{4-} (figura 6) em nesossilicatos, sorossilicatos, ciclossilicatos, inossilicatos, filossilicatos e tectossilicatos, (Borges, 1994).

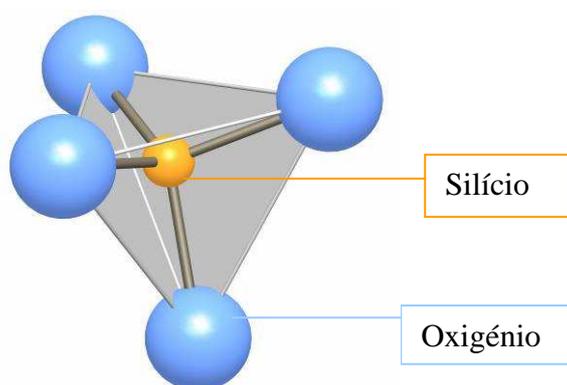


Figura 6 - Estrutura do anião ortossilicato – tetraedro, desenhado a partir de dados estruturais.

Tectossilicatos

Nestes silicatos, os tetraedros, $[\text{SiO}_4]^{4-}$, compartilham todos os seus vértices, *i.e.*, cada átomo de oxigénio é coordenado por dois átomos de silício. Aqueles tetraedros formam uma rede tridimensional contínua, muito estável. A essa rede corresponde uma composição SiO_2 , cuja neutralidade eléctrica pode ser quebrada pela substituição de alguns átomos de silício por átomos de alumínio. Nesse caso, nos interstícios, poderão alojar-se diversos iões, frequentemente, K^+ , Na^+ ou Ca^+ , (Borges, 1994).

O quartzo – SiO_2 , cristaliza no sistema trigonal e faz parte de um grupo de minerais designado minerais de sílica. Em lâmina delgada, é incolor e sem pleocroísmo, não tem clivagem, relevo baixo, birrefrangência fraca (0.009), *i.e.*, tintas de polarização baixas – brancos e cinzentos de 1ª ordem, é uniaxial positivo. Em algumas rochas metamórficas e ígneas apresenta extinção ondulante devido à deformação. A seguir aos feldspatos é o mineral mais abundante na crosta terrestre. Sendo um constituinte frequente de muitas rochas ígneas, sedimentares e metamórficas, ocorre também como mineral secundário, a formar a cimentação de sedimentos. Muito resistente à meteorização química e física, concentra-se durante os processos sedimentares e é portanto o mineral detrítico mais abundante, dando origem a areias e arenitos de vários tipos. Como mineral autigénico (que se forma durante sedimentação ou a diagénese precoce), ocorre por vezes em calcários. Nas rochas ígneas intermédias ($52\% < \text{SiO}_2 < 66\%$), *e.g.*, diorito, a quantidade de quartzo é menor do que nas rochas ácidas ($\text{SiO}_2 > 66\%$), *i.e.*, rochas de composição granítica e, nas rochas básicas ($45\% < \text{SiO}_2 < 52\%$), *e.g.* basalto, ocorre geralmente em quantidades inferiores a 5%. Nos graus mais baixos de metamorfismo, pode não sofrer alterações, mas nos graus mais elevados sofre recristalizações com aumento concomitante da dimensão do grão. Forma-se também por libertação de SiO_2 em reacções que têm lugar durante o metamorfismo. Devido à enorme diversidade de rochas onde ocorre, não tem utilidade na determinação da origem geológica dos agregados presentes nas argamassas, à excepção de algumas rochas metamórficas *e.g.* quartzitos, onde apresenta uma textura peculiar (contactos triplos entre os grãos).

Os minerais pertencentes ao grupo dos feldspatos são os constituintes mais abundantes das rochas ígneas e constituem a base principal da sua classificação. Na grande maioria destas rochas, quer sejam ácidas quer sejam alcalinas ($\% \text{ peso Na}_2\text{O} + \% \text{ peso K}_2\text{O} = \text{CaO} > \% \text{ peso}$

de SiO₂) intermédias ou básicas, os feldspatos são os constituintes principais. Apenas estão ausentes em algumas rochas ultrabásicas (SiO₂ < 45 %) e algumas rochas alcalinas raras. Embora os feldspatos sejam susceptíveis à meteorização, são a seguir ao quartzo, os minerais mais abundantes nos sedimentos arenosos, nos quais ocorrem tanto sob a forma de grãos detríticos como de cristais autigênicos. São ainda abundantes em diversas rochas metamórficas. É apenas nas rochas argilosas, e em maior grau nas rochas carbonatadas, que a sua importância diminui. A sua utilização como indicadores da origem geológica dos agregados é muito limitada, devido à enorme variedade de rochas onde ocorrem. Contudo, se presentes sem sinais de alteração, muito provavelmente, nos agregados há uma contribuição de fragmentos de rochas ou de sedimentos que provêm de fontes muito próximas.

Os feldspatos alcalinos – (K,Na)AlSi₃O₈, cristalizam no sistema monoclinico ou no triclinico. São incolores, não pleocróicos, apresentam clivagem média (grau de perfeição) e relevo baixo, têm birrefringência fraca, *i.e.*, exibem tintas de polarização baixas, brancos e cinzentos de 1ª ordem. Têm figuras de interferência biaxiais negativas. A macla Carlsbad (macla de 2 “indivíduos”) é a mais frequente na ortoclase. A microclina (feldspato potássico) exhibe uma combinação das maclas da albite e da periclina (feldspato sódico raro) – maclas entrecruzadas ou maclas em xadrez. A ortoclase (feldspato potássico) pode distinguir-se da anortoclase pelo seu maior ângulo 2V. Têm alteração frequentemente para caulinite e sericite.

As plagioclases – NaAlSi₃O₈ – CaAl₂Si₂O₈, cristalizam no sistema triclinico. São incolores, têm um relevo baixo, clivagem média a boa, habitualmente hábito prismático e pleocroísmo ausente. Apresentam tintas de polarização baixas, brancos e cinzentos de 1ª ordem. Exhibem figuras de interferência biaxiais com ângulos 2V grandes (entre 75° a 78° nas plagioclases plutónicas e ≈ 50° nas albites vulcânicas), o sinal óptico muda três vezes na série e é um elemento diagnóstico, neste caso, de pouco valor. Podem distinguir-se dos outros feldspatos pelas maclas polissintéticas (que lhe confere um aspecto de “código de barras” em polaróides cruzados). A alteração é frequentemente para sericite.

Filossilicatos

Nestes silicatos, os tetraedros, $[\text{SiO}_4]^{4-}$, ligam-se segundo um plano, compartilhando 3 dos seus vértices. As bases dos tetraedros situam-se naquele plano, enquanto que os vértices apontam todos no mesmo sentido. A esta camada de tetraedros corresponde a composição $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ (Borges, 1994).

A moscovite – $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$, faz parte de um grupo designado por micas e cristaliza geralmente no sistema monoclinico. A moscovite é incolor, tem uma direcção de clivagem perfeita, um relevo médio e hábito tabular. A birrefrangência é elevada, a extinção recta e apresenta uma figura de interferência biaxial negativa. Altera-se frequentemente para sericite. A moscovite ocorre numa extensa gama de graus metamórficos. Em ambientes de baixo grau de metamorfismo (pressões entre 5 a 0 Kbar temperaturas entre 0 e 600 ° C) , forma-se por recristalização de ilites e outros minerais de argila. Em ambientes de alto grau de metamorfismo (pressões entre 10 e 5 Kb e temperaturas entre 600 e 1000 ° C) , dissocia-se frequentemente para formar feldspato potássico e silicato de alumínio (silimanite). Nas rochas ácidas a moscovite é menos frequente que a biotite, mas ocorre nos granitos peraluminosos (proporção molar de Al_2O_3 maior do que a de $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{CaO}$) moscovíticos e nos granitos de duas micas (com moscovite e biotite). A presença de moscovite em rochas sedimentares é pouco frequente. A sua utilização como indicador da origem geológica dos agregados é muito limitada, devido à sua baixa resistência à meteorização e transporte, a sua presença em estado não alterado nos agregados pode indicar uma contribuição de fragmentos de rochas ou de sedimentos que sofreram pouco transporte.

A biotite – $\text{K}(\text{Mg,Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$, faz parte igualmente do grupo das micas e cristaliza no sistema monoclinico. A cor da biotite pode variar do castanho escuro ao amarelo acastanhado, tem um pleocroísmo intenso que varia desde o amarelo dourado ao castanho escuro, 1 direcção de clivagem perfeita, um relevo forte e hábito tabular. Tem birrefrangência muito elevada, extinção recta e uma figura de interferência biaxial negativa, com ângulo 2V menor que a moscovite. Alteração frequente para clorite. A biotite ocorre numa variedade grande de ambientes geológicos. Nas rochas metamórficas, a biotite forma-se sob um grande intervalo de condições de pressão e temperatura e ocorre abundantemente em muitos sedimentos que sofreram metamorfismo de contacto e regional. Ocorre mais frequentemente

nas rochas ígneas intrusivas, *e.g.*, granitos, dioritos, do que nas extrusivas, *e.g.*, riolitos (têm a mesma composição mineralógica dos granitos). A referida diversidade de ocorrência da biotite, faz com que a sua utilidade na determinação da origem geológica dos agregados seja na prática inexistente. Mais susceptível do que a moscovite à meteorização e transporte, a sua presença nos agregados pode apenas indicar uma contribuição de fragmentos de rochas ou de sedimentos que sofreram pouco transporte.

A clorite – $(\text{Mg,Fe})_3(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{Mg,Fe})_3(\text{OH})_6$, cristaliza no sistema monoclinico. Pode ser incolor ou verde, o pleocroísmo é fraco a moderado e apresenta-se geralmente mais intenso nas clorites ricas em ferro, tem 1 direcção de clivagem perfeita, o relevo é baixo a médio, a extinção é recta com a clivagem ou tem ângulos pequenos ($2 - 9^\circ$). A birrefringência é baixa (0.001 – 0.011), mas são frequentes as clorites com cores de interferência anómalas, sendo castanhas as variedades mais ricas em magnésio e violetas ou azuis as mais ricas em ferro. É biaxial e o sinal óptico é positivo para as clorites mais ricas em magnésio e negativo para as que são mais ricas em ferro. O sinal do alongamento é oposto ao sinal óptico e, nas amostras de grão fino, é mais fácil de determinar que o sinal óptico. A clorite é um mineral muito frequente e muitas vezes abundante, em particular, nas rochas metamórficas de baixo e médio grau formadas até cerca dos 400°C e pressões de alguns kbar. São constituintes habituais nas rochas ígneas porque derivam, geralmente, da alteração de minerais ferromagnesianos primários. São um produto frequente da meteorização e ocorrem em muitas rochas argilosas e em alguns sedimentos ricos em ferro. Devido à diversidade de ambientes geológicos onde se forma, não é um indicador seguro da origem geológica dos agregados utilizados nas argamassas. Os outros filossilicatos detectados, são possivelmente minerais de argila, que pelas suas reduzidas dimensões, não podem distinguir-se por microscopia óptica. Apresentam, no entanto, as tintas de polarização altas, próprias desta classe mineral e um hábito fibroso.

Inossilicatos

Nestes silicatos, os tetraedros, $[\text{SiO}_4]^{4-}$, compartilham oxigénios, formando cadeias, as quais se poderão conectar lateralmente, originando cadeias duplas. As cadeias duplas ou simples, alinham-se paralelamente entre si. A configuração de cadeias simples, a que corresponde a unidade estrutural $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$, é característica das piroxenas. A configuração de cadeias duplas,

a que corresponde a unidade estrutural $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$, é característica das anfíbolas, (Borges, 1994).

O grupo das piroxenas – O grupo das piroxenas inclui tanto minerais ortorrômbicos como monoclinicos. O subgrupo dos minerais ortorrômbicos (ortopiroxenas) consiste, essencialmente, numa série química simples com minerais de composição $(\text{Mg}, \text{Fe}) \text{SiO}_3$. O subgrupo das piroxenas monoclinicas (clinopiroxenas) tem uma extensa variedade química. Um elevado número de clinopiroxenas pode ser considerado, numa primeira abordagem, como membros de um sistema de 4 componentes $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{CaFeSi}_2\text{O}_6 - \text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6 - \text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$. No âmbito deste trabalho não se considerou importante fazer a identificação das diferentes espécies minerais deste grupo, descrevem-se portanto, apenas as propriedades ópticas genéricas do grupo. As piroxenas são habitualmente incolores ou exibem uma cor clara, têm um pleocroísmo ausente a fraco e duas direcções de clivagem fazendo ângulos de aproximadamente 90° e o relevo é forte. São biaxiais com ângulo $2V$ médio a grande e o sinal óptico é positivo ou negativo, têm birrefringência média (tintas de polarização – azuis de primeira ordem). As piroxenas formam o grupo mais importante dos minerais ferromagnesianos constituintes das rochas, ocorrendo como fases estáveis em quase todos os tipos de rochas ígneas. Também se encontram em muitas rochas de composição muito variada e formam-se sob condições, quer de metamorfismo regional (elevado grau) quer de metamorfismo de contacto (pressões entre 0 e 5 kbar e temperaturas entre 400 e 800 ° C). São habitualmente mais abundantes nas rochas básicas do que nas rochas ácidas. A sua presença nos agregados indica, muito provavelmente, uma contribuição de fragmentos de rochas, porque são pouco estáveis no ambiente supergénico (condições de pressão e temperatura da superfície da Terra) e escassas nos sedimentos.

O grupo das anfíbolas – A característica essencial da estrutura de todas as anfíbolas é a presença de tetraedros de $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$, unidos de modo a formarem cadeias que têm uma largura dupla da das piroxenas e têm a composição $(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{11}$ correspondente à unidade estrutural $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$. Com base nos catiões predominantes na estrutura, o grupo subdivide-se em: anfíbolas cálcicas, anfíbolas sódicas, anfíbolas calco-sódicas e anfíbolas ferromagnesianas-mangnesianas. Apresentam-se, como no caso das piroxenas, apenas as propriedades ópticas genéricas do grupo. As anfíbolas podem ser incolores ou exibir cores variadas (vários tons de

verde, amarelo ou castanho), têm pleocroísmo ausente a forte, apresentam duas direcções de clivagem com ângulos aproximadamente de 60 e 120 °, têm um relevo forte, mas menor que o das piroxenas. A birrefrangência pode ser média ou elevada, a extinção é recta. Exibem figuras de interferência biaxiais com 2V grande e o sinal óptico é negativo. Uma das espécies minerais identificadas do grupo – hornblenda $(Ca,Na)_{2-3}(Mg,Fe,Al)_5Si_6(Si,Al)_2O_{22}(OH)_2$, é uma anfíbola rica em cálcio. Distingue-se das outras anfíbolas facilmente pela sua cor verde escura a verde pálida e amarela – castanha clara ou castanha, uma direcção de clivagem boa e pleocroísmo médio a forte com verdes variados. Tem uma birrefrangência elevada e ângulo entre os eixos ópticos (2V) grande. Dentro das rochas ígneas encontram-se em todos os grupos principais, desde os tipos ultrabásicos até aos ácidos e alcalinos, são particularmente frequentes nos membros intermédios das séries calco-alcalinas (conteúdo de CaO elevado). Ocorrem de modo característico nas rochas plutónicas e são, em geral, pouco importantes nas rochas vulcânicas. Cristalizam numa variedade grande de rochas que sofreram metamorfismo regional. Ocorrem com menos frequência, em ambientes de metamorfismo de contacto mas não deixam de ser frequentes em calcários, dolomitos e outros sedimentos ricos em cálcio que sofreram metamorfismo de contacto. Devido à grande diversidade de litologias onde ocorrem, a sua utilidade como indicadores da origem geológica dos agregados é praticamente inexistente.

Nesosilicatos

Nestes silicatos, os tetraedros, $[SiO_4]^{4-}$, estão separados uns dos outros. Ao contrário dos outros silicatos, a coesão da estrutura resulta, não da partilha de átomos de oxigénio por dois átomos de silício, mas através de catiões intercalares. A unidade estrutural é, portanto, o próprio tetraedro $[SiO_4]^{4-}$ e a razão entre número de átomos Si:O é de 1:4, valor mínimo para um silicato, (Borges, 1994).

A esfena – $CaTiO(SiO_4)$, cristaliza no sistema monoclinico. Pode ser incolor, amarela ou tipicamente castanha, as variedades coloridas podem ser moderadamente pleocróicas, tem uma direcção de clivagem perfeita e um relevo muito forte. Tem birrefrangência muito elevada (0.006 – 0.045) e é biaxial positiva, com 2V entre 23° e 50°. Geralmente ocorre em secções euédricas. A esfena é um mineral acessório das rochas ígneas muito comum, em muitas rochas plutónicas intermédias ou ácidas é o mineral dominante. Pode ser

particularmente abundante nos sienitos nefelínicos. Nas rochas metamórficas ocorre principalmente em gnaisses e xistos ricos em minerais ferromagnesianos e é bastante comum em rochas calcossilicatadas impuras e metamorfozadas. Em rochas sedimentares encontra-se sob a forma de grãos detríticos, onde ocorre em abundância. Devido à diversidade de litologias onde ocorre, a sua utilidade como indicador da origem geológica dos agregados é muito limitada.

A estauroлите – $\text{Fe}_2\text{Al}_9\text{O}_6(\text{SiO}_4)_4 (\text{O},\text{OH})_2$, cristaliza no sistema monoclinico (pseudo-ortorrômbico). Tem cor amarela dourada pálida ou é incolor, o pleocroísmo está ausente ou é ligeiro, a clivagem é fraca e o relevo forte. A birrefrangência é fraca (0.010 – 0.015), a extinção é recta, e a figura de interferência é biaxial positiva com ângulo $2V$ entre $80 - 88^\circ$. Pode apresentar maclas. A estauroлите é um mineral característico de xistos pelíticos de metamorfismo de grau médio. Também se forma em zonas de metamorfismo de grau um pouco mais baixo e, nesta paragênese, está muitas vezes associada ao cloritóide. Devido à especificidade da sua ocorrência a estauroлите pode ser usada como indicador da origem geológica dos agregados.

Carbonatos

Os carbonatos são minerais com o anião CO_3^{2-} , subdividem-se em três famílias: anidros, básicos e hidratados. Os carbonatos anidros subdividem-se em dois grupos – o da calcite e o da aragonite, contendo cada um várias espécies. Os básicos são a azurite e a malaquite e os hidratados a trona e a termonatrite. Embora alguns autores apresentem algumas propriedades ópticas distintas para as espécies desta classe mineral, a sua discriminação por microscopia óptica de transmissão pode ser muito ambígua e conduzir facilmente a resultados incorrectos. Optou-se, portanto, na análise petrográfica deste trabalho, distinguir apenas os carbonatos de origem química e /ou detrítica e os biogénicos (fósseis e conchas). Os carbonatos distinguem-se das outras classes minerais pela sua birrefrangência extrema – brancos de ordem superior, as tintas de polarização não se alteram com a inserção da lâmina de gesso. Alguns exibem maclas. Os carbonatos são os minerais principais das rochas sedimentares de precipitação química e /ou bioquímica – rochas carbonatadas. e ainda das suas equivalentes metamórficas, *e.g.*, mármore. A sua baixa resistência à meteorização química limita a sua abundância em sedimentos, excepto em areias de praia, onde podem ocorrer abundantemente sob a forma de

conchas. A sua presença nos agregados pode indicar uma contribuição de fragmentos de rochas, areias de praia ou sedimentos com pouco transporte.

DESCRIÇÃO DAS ROCHAS

Na análise petrográfica das argamassas, detectaram-se fragmentos de rochas pertencentes aos 2 grandes grupos de classificação das rochas: ígneas e metamórficas.

Rochas ígneas intrusivas

As rochas ígneas intrusivas ou plutónicas são as que se formam a partir da solidificação de magmas em zonas mais ou menos profundas da crosta terrestre. Caracterizam-se por serem holocristalinas (totalmente formadas por cristais) e faneríticas (os cristais são visíveis à vista desarmada ou com lupa de bolso – 10X).

Sienito

Os principais feldspatos alcalinos são a sanidina, ortoclase, microclina ou anortoclase em cristais subeuédricos com hábito prismático. As plagioclases são habitualmente subeuédricas. Outros minerais incluem raramente moscovite ou biotite, cristais prismáticos subeuédricos de hornblenda, augite, anfíbolas ricas em sódio e piroxenas, e quartzo ou olivina em quantidades menores, o quartzo é habitualmente intersticial. Os minerais acessórios incluem apatite, zircão, magnetite, titanite, sulfuretos, fluorite, zeólitos e calcite. A textura típica é granítica (textura granular na qual poucos cristais são euédricos, alguns subeuédricos e a maioria anédricos), as variedades de grão fino podem ser porfíricas (matriz vítrea ou microcristalina com fenocristais, *i.e.*, cristais de grandes dimensões) ou traquítica (textura com um forte alinhamento dos cristais de plagioclases). As alterações comuns são: de feldspatos para sericite e caulinite, de biotite para clorite e titanite, de piroxenas e anfíbolas para clorite, calcite ou óxidos de ferro.

Granito

Os granitos têm aparências diversas, desde cores claras a cores escuras e com grão fino ou grosseiro. Os feldspatos alcalinos são a ortoclase ou microclina. A plagioclase é tipicamente a oligoclase. Ambos os feldspatos são anédricos ou subeuédricos. A maior parte dos grãos de quartzo são anédricos. A moscovite e a biotite são comuns em algumas variedades. Cristais

subeuédricos de hornblenda são comuns, excepto nas variedades peraluminosas. As anfíbolas ricas em sódio são comuns nas variedades alcalinas. As piroxenas não são habituais, excepto em alguns granitos alcalinos. Os minerais acessórios incluem apatite, magnetite, ilmenite – hematite, zircão, titanite, turmalina, fluorite (em particular nas variedades alcalinas) e raramente cordierite e granada. A alteração hidrotermal é frequente: a biotite altera para clorite e esfena, os feldspatos potássicos para sericite e caulinite e a plagioclase para epidoto, zoisite, sericite e caulinite. Geralmente a textura é subeuédrica granular (granítica).

Rochas Metamórficas

As rochas metamórficas são as que se formam a partir de rochas preexistentes, quando sujeitas a condições de pressão e temperatura diferentes.

Quartzito

São rochas de textura granoblástica (caracterizada por grãos mais ou menos equidimensionais e sem orientação preferencial), formadas por quartzo recristalizado. Os contornos dos grãos detríticos do arenito original (protólito) desapareceram, a característica típica destas rochas são os contactos triplos entre grãos de quartzo.

Mármore

Os mármore formam-se por metamorfismo de calcários ou dolomitos. Podem formar-se por metamorfismo regional ou de contacto. Alguns mármore muito puros, têm uma cor branca uniforme e são constituídos por intercrescimentos de cristais de calcite de tamanho uniforme, *e.g.*, mármore Italianos. Outros exibem um bandado irregular ou são mosqueados (“sarapintados”) por impurezas de silicatos ou outros minerais presentes no protólito.