

CONSOLIDAÇÃO DE CALCÁRIOS MUITO POROSOS, PROBLEMAS E PERSPECTIVAS DE SOLUÇÃO

José Delgado Rodrigues¹, Ana Paula Ferreira Pinto²

1- Geólogo, Investigador-Coordenador do LNEC (Ap.);

2- Engenheira Civil, Professora do Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, CERIS
delgado@lnece.pt

Resumo: Os calcários muito porosos estão presentes em muitos objectos e construções de valor cultural e os problemas que frequentemente apresentam são de muito difícil resolução. O artigo faz uma breve resenha sobre os problemas e sobre os principais métodos que têm sido propostos para repor a coesão em zonas muito afectadas pela deterioração. A consolidação com resinas orgânicas e com silicatos de etilo têm mostrado sérios inconvenientes, pelo que as alternativas de consolidação com produtos de base inorgânica, caídos em desuso nas épocas recentes, estão a merecer novos esforços de investigação, com resultados promissores. Dentre estes produtos, faremos breve referência ao hidróxido de cálcio e às nanocais, e ainda ao hidróxido de bário, oxalato de amónio e fosfato de amónio.

Palavras Chave: calcários muito porosos; consolidação; água de cal; hidróxido de bário; oxalato de amónio

Abstract: CONSOLIDATION OF VERY POROUS LIMESTONE, PROBLEMS AND PERSPECTIVES OF SOLUTION. Very porous limestones are present in many objects and buildings of cultural value and frequently show problems very difficult to resolve. The article is a brief summary of the problems and the main methods that have been proposed to increment the resistance of limestones severely affected by deteriorating processes. Consolidation with organic resins and ethyl silicate have shown serious limitations, and the consolidation alternatives with inorganic products, fallen into disuse in recent times, are nowadays object of research with promising results. Among these products, we will briefly refer calcium hydroxide and nanolime, as well as barium hydroxide, ammonium oxalate, and ammonium phosphate.

Keywords: very porous limestones; consolidation; calcium hydroxide; barium hydroxide; ammonium oxalate

1. INTRODUÇÃO

Por simplificação, designaremos como “calcários muito porosos” os que têm porosidade acima de 15%. Este limite é arbitrário e serve apenas para identificar uma classe de materiais muito vulneráveis aos agentes de alteração e que, por isso, se apresentam frequentemente com sérios problemas de conservação. Nesta discussão consideramos os materiais que corresponderiam às classes 1-IV e 1-V, na classificação da Figura 1. Segundo esta classificação, os materiais porosos que cabem nesta categoria não apresentam expansibilidade hídrica significativa e não terão, portanto, componentes argilosas com influência no seu comportamento em obra. A terem minerais argilosos (classes de expansibilidade 2, 3 ou 4), o seu comportamento seria significativamente diferente e nem os problemas aqui considerados, nem os métodos de conservação abordados teriam o mesmo enquadramento e a mesma aplicabilidade.

Decorrente directamente da elevada porosidade, estes materiais são pouco resistentes e apresentam elevados valores de permeabilidade à água e aos gases, especialmente para valores de porosidade acima dos 25%, como são os casos bem conhecidos da Pedra de Ançã (Portugal) e da Pietra di Lecce (Itália). Os seus problemas de deterioração e as dificuldades de conservação são bem conhecidos na literatura da especialidade (DELGADO RODRIGUES,

2001, CALLIA ET AL. 2004). A cristalização de sais é o mecanismo de deterioração mais frequentemente apontado como causa dos problemas observados. Naturalmente, para explicar algumas diferenças mais subtis entre situações concretas pode ser necessário recorrer a conceitos mais específicos como sejam a distribuição da dimensão dos poros, a superfície específica, o tamanho dos grãos, as heterogeneidades texturais e composicionais, etc. Na Figura 2, apresentam-se duas situações típicas de deterioração extrema na Pedra de Ançã.

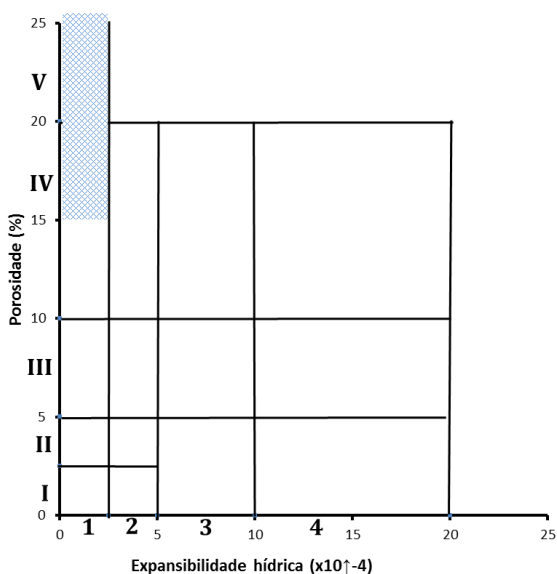


Figura 1. A gama (área sombreada) dos calcários muito porosos na classificação dos materiais carbonatados (adaptado de DELGADO RODRIGUES, 1988).



Figura 2. Aspectos da deterioração da Pedra de Anã em monumentos da cidade de Coimbra (Portugal).

A deterioração destes materiais, como os exemplos bem ilustram, conduz com frequência a significativas perdas de massa, que podem pôr em risco a própria estabilidade de elementos integrantes da construção. Nestas circunstâncias, a resolução dos problemas pode requerer soluções bastante intrusivas, que podem chegar até à completa substituição dos elementos deteriorados. As colunas ilustradas neste exemplo já não são as originais e mesmo estas podem já estar em risco de colapso e a exigir nova substituição.

A consolidação do material pétreo é recomendada para situações como as ilustradas aqui, pois o grau de perda e a perspectiva de uma possível substituição podem ser argumentos suficientes para justificar um tratamento que é sempre controverso e muitas vezes arriscado. Se a consolidação nunca é uma operação inócua, no caso dos materiais calcários muito porosos ela pode ser ainda mais perigosa, dadas as características muito específicas destes materiais e a escassez de soluções comprovadamente eficazes e sem efeitos nocivos a médio e longo prazo. Nos capítulos seguintes, discutem-se alguns aspectos centrais da temática da consolidação destes materiais e de algumas soluções mais promissoras que se perfilam no horizonte.

2. A CONSOLIDAÇÃO DOS MATERIAIS CALCÁRIOS MUITO POROSOS

A elevada porosidade destes materiais facilita a absorção dos produtos de consolidação, mas a

forma como eles se distribuem em profundidade e as propriedades muito diferenciadas entre a zona superficial consolidada e a zona subjacente não consolidada, seja ela ainda alterada ou mesmo quando são, não são muito favoráveis para o comportamento dos objectos consolidados. Os poros destes materiais são grosseiramente esféricos e as interligações fazem-se por canais de muito menores dimensões, criando uma rede muito heterogênea de poros grandes em sequência com poros pequenos. A permeabilidade do conjunto pode ser elevada, mas a transmissão de fluidos encontra obstáculos que, no caso da consolidação, podem funcionar como ratoeiras, nomeadamente para as moléculas de maiores dimensões. Assim, na consolidação com produtos de natureza orgânica (resinas acrílicas, silicato de etilo, e outros), verifica-se com frequência a segregação do princípio activo em relação ao solvente, podendo conduzir a uma acumulação da acção consolidante numa camada superficial, em regra não muito espessa, com consequências que, a longo prazo, se podem revelar desastrosas.

Na Figura 3, apresentam-se gráficos da resistência à perfuração com DRMS (Drilling Resistance Measurement System) (TIANO et al. 2000) em prismas de 25x25x50 (mm) de Pedra de Anã tratados por imersão total com duas resinas e um silicato de etilo. Para as resinas acrílica (B72) e

epoxídica ciclo-alifática (EP), o efeito consolidante manifesta-se nos primeiros milímetros de espessura e os valores são muito contrastantes com o material não tratado, desde logo sugerindo que os comportamentos a médio e longo prazo podem não resultar satisfatórios. Por sua vez, o silicato de etilo (TG) apresenta uma melhor distribuição em profundidade, mas o incremento de resistência é muito ténue, deixando dúvidas sobre a sua eficácia como consolidante neste tipo de material.

Contudo, os problemas mais sérios no que diz respeito à consolidação destes materiais não estão ligados à questão de uma melhor ou pior eficácia, mas sim ao comportamento que os materiais consolidados apresentam a médio e longo prazo. A Figura 4 ilustra aspectos da evolução de calcários muito porosos consolidados. Os resultados apresentados na Figura 3 não têm relação directa com estes casos, mas ajudam a definir o cenário provável em que o tratamento e a evolução se processaram.

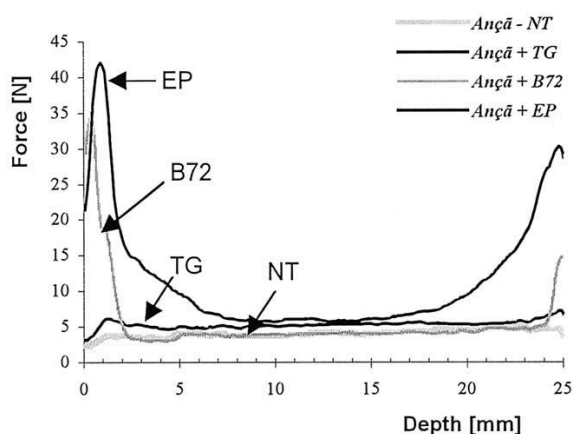


Figura 3. Resistência à perfuração de provetes de Pedra de Ançã tratados com silicato de etilo (TG), com Paraloid B72 (B72) e resina epoxídica ciclo-alifática (EP) em comparação com o material não tratado (NT). Segundo Delgado Rodrigues et al. (2002).

As imagens da Figura 4 (parte superior) mostram uma variedade de rocha calcária porosa, de baixa resistência, recoberta por uma camada de reduzida espessura, visivelmente mais resistente do que o substrato. Esta é uma situação típica de calcários muito porosos consolidados com resinas orgânicas, e poderia corresponder a qualquer dos tratamentos identificados na Figura 3 como B72 ou EP. De facto, não temos qualquer informação sobre a história dos tratamentos ali efectuados, mas as situações são tão

claras que não deixam grandes dúvidas quanto à sua origem.

Por sua vez, as fotos da Figura 4 (parte inferior) ilustram situações experimentais onde os signatários ensaiaram o tratamento de calcários muito porosos com silicato de etilo. As imagens não deixam dúvidas sobre o comportamento desfavorável destas situações, ao mesmo tempo que mostram um resultado bem diferente do causado pela consolidação com resinas orgânicas.

Os dois casos mostram, claramente, que os tratamentos efectuados não devem ser classificados como ineficazes, uma vez que alguma consolidação existiu. Na prática, estes tratamentos possuem um elevado potencial de nocividade e como tal devem ser analisados. A explicação para estes comportamentos poderá estar (pelo menos em grande parte) no comportamento diferencial entre a espessura tratada e o substrato não-tratado perante solicitações de origem térmica. De facto, o coeficiente de expansibilidade térmica do calcário tratado é muito superior ao do não-tratado, como se mostra na Tabela 1 extraída de trabalho anterior (DELGADO RODRIGUES & COSTA, 1995), chegando a diferenças superiores a 80%. A título comparativo, apresentam-se os valores para um granito tratado e não-tratado, em que o incremento desse coeficiente é sempre inferior a 16%.

Apesar da resistência que confere ser relativamente reduzida (Figura 3), o silicato de etilo (W, na Tabela 1) promove um incremento do coeficiente de dilatação térmica superior ao das resinas orgânicas (EP e M) o que levanta sérias reservas quanto ao seu possível uso em materiais calcários. Os maiores incrementos que todos os produtos induzem nos calcários, em comparação com o que provocam no granito, são explicáveis pelas muito maiores quantidades de produto retidos após cura, o que está directamente ligado à muito maior porosidade do calcário ensaiado.

Os princípios activos destes produtos nestas ou em formulações semelhantes têm sido usados amplamente em conservação, mas os exemplos de comportamentos reais apresentados e estes resultados deixam sérias dúvidas de que eles possam ser alternativas válidas para a consolidação de calcários muito porosos.



Figura 4. Evolução no tempo de calcários muito porosos consolidados. Em cima, as superfícies apresentam uma capa endurecida, que se destaca em placas, deixando graves lacunas. O tratamento terá muito provavelmente sido realizado com uma resina orgânica. Em baixo, em superfícies que foram tratadas com um silicato de etilo, a forte descamação mostra que a perda de massa é, aqui, um processo mais generalizado e contínuo, longe de poderem ser consideradas como superfícies estabilizadas.

Tabela 1. Coeficientes de dilatação térmica [$\mu\text{m}/\text{m} \cdot ^\circ\text{C}$]; de um calcário e de um granito consolidados com diversos produtos (adaptado de Delgado Rodrigues & Costa, 1995)

	Não tratado	EP	W	R	M
Granito (3% porosidade)	6,6	6,7	7,6	7,7	7,7
Calcário (29% porosidade)	3,2	5,4	5,7	5,9	5,6

EP – resina epoxídica ciclo-alifática (EP2101 da Eurostac); W – silicato de etilo (Wacker OH); R – silicato de etilo com resina metilfenil (ref. 11309 da Rhone Poulenc); M – copolímero de resinas acrílicas (Matesica).

3. CONSOLIDANTES INORGÂNICOS COMO POSSÍVEL ALTERNATIVA

Tendo sido questionada a adequação das resinas orgânicas e do silicato de etilo para consolidar calcários muito porosos, os consolidantes de natureza inorgânica reapareceram como alternativas

e importa aqui deixar algumas notas sobre o estado actual dos conhecimentos neste campo. Em breves notas abordaremos os tratamentos efectuados com hidróxido de cálcio, oxalato de amónio, hidróxido de bário e fosfato de amónio.

O tratamento com água de cal (hidróxido de cálcio - HiCa, para simplificar) é conhecido desde os

tempos romanos de Vitruvius. O tratamento deixa um resíduo de carbonato de cálcio, portanto de natureza idêntica à do substrato, e por isso potencialmente interessante. Contudo, a baixa solubilidade do H_2Ca obriga a um número muito elevado de aplicações, e a espessura final obtida pode ser excessivamente reduzida, deixando problemas de desempenho a médio e longo prazo. O aparecimento das manocais (GIORGI et al. 2000) veio procurar atenuar o problema das baixas concentrações do princípio activo que pode ser introduzido, mas a sua aplicação a calcários muito porosos, e de poros finos como é frequente, pode criar crostas endurecidas de reduzida espessura e serem, por isso, também potencialmente nocivas.

O hidróxido de bário foi proposto como consolidante para materiais carbonatados (LEWIN, 1966) mas os resultados nem sempre foram positivos (SCHNABELL, 1992). Contudo, para calcários muito porosos, como a Pedra de Ançã, ele pode ser uma opção muito interessante (FERREIRA PINTO & DELGADO RODRIGUES, 2008, FERREIRA PINTO & DELGADO RODRIGUES, 2016), nomeadamente quando as alternativas não são, nem muitas, nem boas. A aplicação de carbonato de amónio seguida da aplicação de hidróxido de bário (o chamado “método florentino”) é uma adaptação do tratamento a situações com elevados teores de sulfatos, por exemplo em pinturas murais (MATTEINI & MOLES, 1984), porque fixa estes iões sob a forma de sulfato de bário, promovendo ainda a consolidação das superfícies.

O oxalato de amónio transforma a calcite em oxalato de cálcio (geralmente weddelite), menos solúvel e mais resistente a chuvas ácidas, pelo que actua sobretudo como passivante das superfícies, ainda que introduza também algum acréscimo de resistência (MATTEINI et al., 1994, DREYFUSS & CASSAR, 2014, DREYFUSS & CASSAR, 2012, CROVERI ET AL., 2004). Também os fosfatos de amónio têm vindo a ser testados, abrindo mais uma frente de estudo e criando outra janela de esperança para a consolidação de variedades carbonatadas muito porosas. As aplicações em pinturas murais (SNETHLAGE et al., 2008, BOTTICELLI et al. 2010) e em substratos pétreos (MATTEINI et al. 2011, SASSONI et al. 2011, SASSONI et al., 2013, NAIDU, 2014) mostram resultados promissores.

A natureza inorgânica e a estabilidade dos produtos finais são factores muito positivos, mas as espessuras de tratamento alcançadas nem sempre são satisfatórias, pelo que o tratamento com estes produtos ainda não é um problema cabalmente

resolvido. Na Figura 5 apresentam-se alguns exemplos de situações onde foram aplicados tratamentos destes tipos.

O hidróxido de bário promoveu incremento de resistência em toda a espessura (Figura 5, à esquerda), enquanto o oxalato de amónio parece ter tendência para afectar uma espessura relativamente reduzida (Figura 5, à direita). Estes aspectos são bastante positivos e promissores, mas necessitam ainda de novas comprovações, nomeadamente com outras variedades pétreas do mesmo tipo.

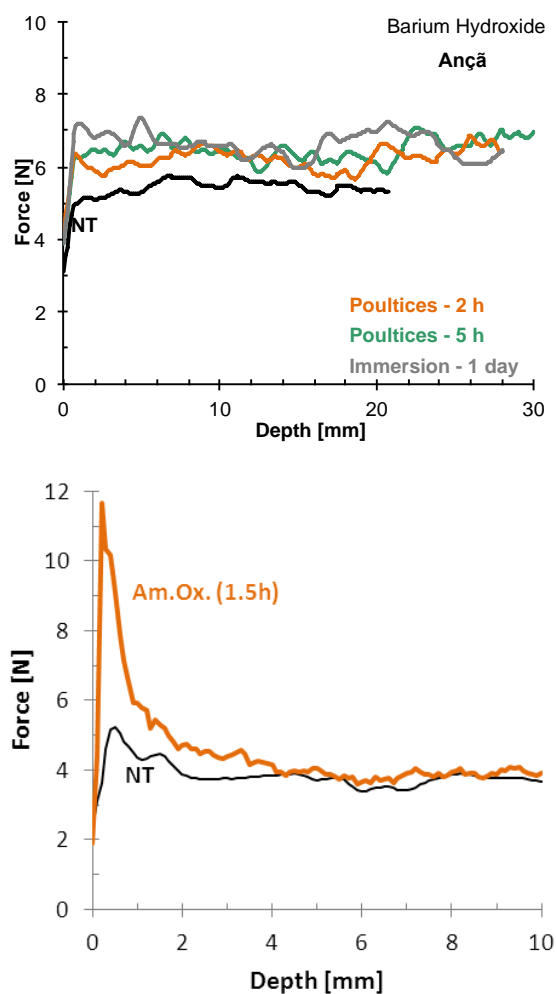


Figura 5. Resistência à perfuração em provetes de pedra de Ançã tratada com hidróxido de bário por meio de compressas durante 2 e 5h e por imersão total durante 24h (acima) e superfície in loco tratada com oxalato de amónio (abaixo). Segundo Ferreira Pinto & Delgado Rodrigues (2016).

4. CONCLUSÕES

Os calcários muito porosos, quando expostos, são muito vulneráveis e apresentam frequentemente problemas de deterioração sérios e de difícil resolução. A perda de massa é um problema frequente que põe em causa as superfícies e mesmo a estabilidade estrutural, pelo que pode

ser necessário usar de medidas bastante severas para resolver estes tipos de problemas. Se a substituição é sempre a última solução a tentar, a consolidação em massa pode aparecer como opção, mas os frequentes insucessos mostram que tais soluções não oferecem um leque de opções credíveis e seguras.

As resinas acrílicas e o silicato de etilo, por razões diversas, têm mostrado sérios problemas a médio e longo prazo, sendo tidos como opções de difícil sustentação. A formação de placas endurecidas ou a acumulação de grandes quantidades de princípio activo junto à superfície tornam as superfícies tratadas muito contrastantes com os substratos e originam comportamentos diferenciais que conduzem à formação de placas (resinas) ou de escamas (silicato de etilo) com graves consequências na estabilidade das superfícies. Os tratamentos de base inorgânica, tais como a água de cal e as manocais, que têm o hidróxido de cálcio como princípio activo, o oxalato de amónio, o hidróxido de bário e o fosfato de amónio aparecem como alternativas possíveis, mas nem todos, nem em todas as circunstâncias eles são aplicáveis, pelo que apenas com um adequado suporte experimental se deve avançar para a sua aplicação em situações reais, em especial se as superfícies configuram valores relevantes onde a margem de risco admissível seja muito pequena.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BOTTICELLI, G., CARSON, D., CHIARI, G., FRATINI, F. and MATTEINI, M. - Ammonium phosphate based treatment: an innovative mineral-inorganic approach for the consolidation of mural paintings. Pilot tests and scientific investigation. ICOM CC Interim Meeting, Pisa at Opera Primaziale Pisana, 7-8 October 2010.
- CALIA, E., LETTIERI, M., QUARTA, G., LAURENZI-TABASSO, M. and MECCHI, A.M. – Documentation and assessment of the most important conservation treatments carried out on Lecce stone monuments in the last two decades. Proc. 10th Int. Cong. on Deterioration and Conservation of Stone, Stockholm, 2004, pp. 431-438.
- CROVERI, P., DEI, L., GIORGI, R. and SALVADORI, B. – Consolidation of Globigerina limestone (Malta) by means of inorganic treatments: preliminary results. Proc. 10th Int. Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Edited by D. Kwiatowski & R. Lofvendahl, Stockholm, 2004, pp. 463-470.
- DELGADO RODRIGUES, J. - Consolidation of decayed stones. A delicate problem with few practical solutions. Int. Symp. on Historical Constructions, Guimarães, 2001, pp. 91-116.
- DELGADO RODRIGUES, J. and FERREIRA PINTO, A.P. - Laboratory and onsite study of barium hydroxide as a consolidant for high porosity limestones. *J. Cultural Heritage* 19 (2016), 467-476.
- DELGADO RODRIGUES, J. – Proposed geotechnical classification of carbonate rocks based on Portuguese and Algerian examples. *Engineering Geology*, vol. 25, 1988, pp. 33-43.
- DELGADO RODRIGUES, J. and COSTA, D. - Occurrence and behaviour of interfaces in consolidated stones. *STREMA 95*, Creta, Grécia, 1995.
- DELGADO RODRIGUES, J., FERREIRA PINTO, A.P. and COSTA, D. – Tracing of decay profiles and evaluation of stone treatments by means of microdrilling techniques. *Journal of Cultural Heritage* 3, (2002), pp. 117-125.
- DREYFUSS, T. and CASSAR, J. - The natural weathering of an artificially induced calcium oxalate patina on soft limestone. Proc. 9th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, Ankara, Turkey, 2014.
- DREYFUSS, T. and CASSAR, J. - The performance of an induced calcium oxalate surface on globigerina limestone. Proc. 12th Int. Cong. on Deterioration and Conservation of Stone, New York, 2012.
- FERREIRA PINTO, A.P. and DELGADO RODRIGUES, J. – The action of inorganic consolidants in limestones. 11th Int. Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Torun, 2008, pp. 873-880. ISBN: 9788323122371.
- GIORGI, R., DEI, L. and BAGLIONI, P. - A new method for consolidating wall paintings based on dispersions of lime in alcohol. *Studies in Conservation* 45, (2000) pp. 154-161.
- LEWIN, S. Z. – The conservation of limestone objects and structures. *Conferences on the Weathering of Stones: Brussels 1966-1967*, ICOMOS, Paris, pp. 41-57.
- MATTEINI, M., MOLES, A. and GIOVANNONI, S. - Calcium oxalate as a protective mineral system for wall paintings: methodology and analyses. *The Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin. Proceedings of the 3rd International Symposium*, Venice 1994, pp. 155-162.
- MATTEINI, M. and MOLES, A. - Twenty years of application of barium on mural paintings: fundamentals and discussion of the methodology. *ICOM Committee for Conservation: Preprints 7th Triennial Meeting*, Copenhagen, 10-14 September 1984, 2:84.15.15-19.
- MATTEINI, M., RESCIC, S., FRATINI, F. and BOTTICELLI, G. - Ammonium phosphates as consolidating agents for carbonatic stone materials used in architecture and cultural heritage: preliminary research,. *Int. Journal of Architectural Heritage*, 5, 2011: 717-736.
- NAIDU, S. - Novel hydroxyapatite coatings for the conservation of marble and limestone. PhD Thesis, Princeton Univ. 2014.
- SASSONI, E., FRANZONI, E., PIGINO, B., SCHERER, G.W. and NAIDU, S. - Consolidation of calcareous and siliceous sandstones by hydroxyapatite: Comparison with a TEOS-based consolidant. *Journal of Cultural Heritage*, 2013, 14S, e103-e108.
- SASSONI, E., NAIDU, S. and SCHERER, G.W. - The use of hydroxyapatite as a new inorganic consolidant for damaged carbonate stones. *Journal of Cultural Heritage*, 2011. 12(4): p. 346-355.
- SCHNABEL, L. - Evaluation of the barium hydroxide-urea consolidation. Proc. 7th Int. Cong. on Deterioration and Conservation of Stone, Lisbon, Portugal, 15-18 June 1992, eds. J.D. Rodrigues, F. Henriques and F.T. Jeremias, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisbon (1992) pp. 1063-1072.

SNETHLAGE, R., GRUBER, C., TUCIC, V. and WENDLER, W. - Transforming gypsum into calcium phosphate - a better way to preserve lime paint layers on natural stone? Proc. Int. Symp. Stone Consolidation in Cultural Heritage, eds. J. Delgado Rodrigues and J. Manuel Mimoso (Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisbon, 2008), ISBN 978-972-49-2135-8.

TIANO, P., FILARETO, C., PONTICELLI, S., FERRARI, M. and VALENTINI, E. – Drilling force measurement system, a new standardisable methodology to determine the “superficial hardness” of monument stones: prototype design and validation. *Int. Journal for Restoration of Buildings and Monuments*, vol. 6, No.2, 2000, pp. 115-132.

Contribuição ao

1º. Simpósio Brasileiro de Caracterização e Conservação da Pedra
14 a 16 de dezembro de 2016, Congonhas – MG

Nota:

É de responsabilidade da comissão editorial do Simpósio a revisão gramatical, ortográfica, de citações e referências bibliográficas. As normas de submissão podem se diferenciar das desta revista.